

SÉRIE A, N° 2028

N° D'ORDRE :

2895

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENÉ LOMBARD

Ancien élève de l'École Normale Supérieure
Agrégré de l'Université

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ACIDES RÉSI-
NIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenu le **1943** devant la Commission d'examen.

MM. G. BRUHAT.....	<i>Président.</i>
VAVON.....	} <i>Examineurs.</i>
PRÉVOST.....	

MASSON ET C^{IE}, ÉDITEURS

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e

1943

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : **LOMBARD.**

Prénom : **René.**

Date de la soutenance : 1943

Numéro d'ordre : 2895.

LOMBARD (René). — Contribution
à l'étude des acides résiniques. —
Paris, Masson, 1943, in-8°, 71 p.
Th. Sc. ph. Paris, 1943, N° 2895.

LOMBARD (René). — Contribution
à l'étude des acides résiniques. —
Paris, Masson, 1943, in-8°, 71 p.
Th. Sc. ph. Paris, 1943, N° 2895.

LOMBARD (René). — Contribution
à l'étude des acides résiniques. —
Paris, Masson, 1943, in-8°, 71 p.
Th. Sc. ph. Paris, 1943, N° 2895.

LOMBARD (René). — Contribution
à l'étude des acides résiniques. —
Paris, Masson, 1943, in-8°, 71 p.
Th. Sc. ph. Paris, 1943, N° 2895.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 2028

N° D'ORDRE :

2895

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENÉ LOMBARD

Ancien élève de l'École Normale Supérieure
Agréé de l'Université

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ACIDES RÉSI-
NIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1943** devant la Commission d'examen.

MM. G. BRUHAT.....	<i>Président.</i>
VAVON.....	} <i>Examineurs.</i>
PRÉVOST.....	

MASSON ET C^{IE}, ÉDITEURS

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e

==== 1943 =====

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

	MM.			
Doyens honoraires....	{	M. MOLLIARD.		
		C. MAURAIN.		
Doyen.....		P. MONTEL, Professeur, Théorie des Fonctions.		
Professeurs honoraires.	{	Léon BRILLOUIN.	G. BERTRAND.	CAULLERY.
		AUGER.	Ch. FABRY.	E. CARTAN.
		DANGEARD.	Léon BERTRAND.	E. BOREL.
		LESPIEAU.	WINTREBERT.	A. COTTON.
		VESSIOT.	DUBOSCQ.	J. DRACH.
		PORTIER.	BOHN.	M. GUICHARD.
		LAPICQUE.	RABAUD.	LABROUSTE.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ....	T Zoologie.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	CHAZY.....	T Mécanique analytique.
G. JULIA.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	GAULT.....	T Chimie (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	GROZE.....	T Physique théorique et Physique céleste.
A. DENJOY.....	T Géométrie supérieure.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et Géologie dynamique.	VALIRON.....	T Calcul différentiel et intégral.
G. BRUHAT.....	T Physique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.).
A. DEBIERNE.....	T Physique générale et Radioactivité.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
L. DUNOYER.....	T Chimie-Physique.	VAVON.....	T Analyse et mesures chimiques.
M. JAVILLIER.....	T Chimie biologique.	G. DARMOIS.....	T Mathématiques générales.
Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	AUBEL.....	Chimie biologique.
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.
M. FRÉCHET.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	M ^{me} JOLIO-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.).
H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.	CABANNES.....	T Recherches physiques.
FOCH.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	GRASSÉ.....	T Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PAUTHENIER.....	T Electrotechnique générale.	PRÉVOST.....	Chimie organique.
De BROGLIE.....	T Théories physiques.	BOULIGAND.....	Mathématiques.
CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.	CHAUDRON.....	Chimie (P. C. B.).
PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.	WYART.....	Minéralogie.
VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.	TEISSIER.....	Zoologie.
COMBES.....	T Physiologie végétale.	MANGENOT.....	Biologie végétale (P.C.B.).
GARNIER.....	T Application de l'analyse à la géométrie.	P. AUGER.....	Physique.
PÉRES.....	T Mécanique rationnelle.	MONNIER.....	Physiologie générale.
HACKSPILL.....	T Chimie minérale.	PIVETEAU.....	Géologie.
TOUSSAINT.....	Technique aéronautique.	ROCARD.....	Physique.
M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).	H. CARTAN.....	Calcul différentiel.
		SCHAEFFER.....	T Physiologie générale.
		LAFFITTE.....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE (1882-1929)

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE
tuée le 14 juin 1940.

A MON MAÎTRE M. DUPONT

Témoignage de profonde reconnaissance.

TABLE DES MATIÈRES

<i>Introduction</i>	1
Classification des acides résiniques	2
Constitution des acides résiniques	3
Objet du présent travail	5

Chapitre Premier.

Première Partie : la gemme du pin d'Alep	8
Etude de l'acide Alépique	9
Deuxième Partie : la gemme de pin maritime	11
A. — Etude de l'acide lévopimarique	12
Combinaison maléopimarique	14
Etude de la combinaison pimaro-acétylène-dicarbonique	18
Combinaison pimaroquinonique	19
Combinaison pimaronaphtoquinonique	20
B. — Etude de l'acide dextropimarique	12
Préparation de l'acide dextropimarique	21
Propriétés chimiques	23

Chapitre II : L'acide abiétique.

Préparation de l'acide abiétique	24
Propriétés chimiques :	
Première Partie : propriétés liées à la fonction acide	25
Deuxième Partie : hydrogénation	27
Troisième Partie : dégradation	35
A) Déshydrogénation	35
Acide déhydroabiétique	38
B) Oxydation	40
Acide de Ruzicka	42
Acide $C_{10}H_{14}O_4$	44
Autres produits d'oxydation	45

Chapitre III : Les acides pyroabiétiques.

Etude de la pyrogénéation de l'acide abiétique et des colophanes	47
Etude des acides lévopyroabiétique et dextropyroabiétique	48
Acide pyroabiétique de Fleck et Palkin	54
Composition de l'acide pyroabiétique	55
Propriétés chimiques des acides pyroabiétique et déhydroabiétique	56

Chapitre IV : Stéréochimie des acides résiniques.

Constitution stéréochimique de l'acide de Ruzicka	61
Constitution des acides tétrahydroabiétiques	62
Structure de l'acide abiétique	63
Structure de l'acide lévopimarique	64
Structure des acides dihydroabiétiques	65
<i>Conclusion</i>	66
<i>Table des Spectres de Rayons X</i>	69
<i>Bibliographie</i>	71

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ACIDES RÉSINIQUES

Par

RENÉ LOMBARD

INTRODUCTION

Les résines qui s'écoulent du tronc des diverses espèces de pin, lorsque celui-ci a été blessé, sont constituées par une partie volatile, l'essence de térébenthine (20 à 30 o/o), et une partie fixe (70 à 80 o/o) plus ou moins complètement dissoute dans l'essence de térébenthine ; les proportions indiquées sont susceptibles de varier dans d'assez larges limites suivant les conditions dans lesquelles la résine a été recueillie. On donne plus spécialement le nom de gemme à la résine qui a fait l'objet d'une récolte systématique, telle qu'on la pratique, par exemple dans la forêt landaise ; les gemmes contiennent toujours un peu d'eau, et ont un aspect de miel dû à ce que le constituant fixe est partiellement cristallisé.

Le constituant volatil peut être séparé de la partie fixe par distillation ou entraînement à la vapeur d'eau : ce dernier procédé est la méthode de choix pour l'obtention de l'essence de térébenthine. Si la partie liquide et la partie solide de la gemme sont séparées par essorage à la presse hydraulique, le liquide obtenu contient la plus grande partie de l'essence, mais celle-ci est saturée du constituant fixe qui s'y trouve dissous : un tel essorage présente l'intérêt de fournir le constituant fixe sous une forme cristallisée, et non modifiée par l'action de la chaleur, et je l'ai constamment pratiqué au cours de mon travail.

Le résidu solide de l'entraînement de l'essence de térébenthine par la vapeur d'eau porte le nom de *colophane* ; la fraction solide obtenue par essorage à la presse de la gemme est désignée sous le nom de *galipot*. La première différence que l'on constate entre ces produits est que le galipot, déjà cristallisé dans la gemme, peut facilement être recristallisé dans les solvants organiques, en particulier dans l'alcool ; la colophane, au contraire, est généralement rebelle à toute cristallisation.

Les essences de térébenthine sont constituées, en majeure partie, par des mélanges de terpènes, de formule $C_{10}H_{16}$; quant à la partie non volatile, à part quelques impuretés neutres, appelées résènes, et provenant, en partie du moins, de l'oxydation des terpènes (1 à 5 o/o), elle est constituée par des acides que l'on englobe sous le nom d'acides résiniques ; ces acides, du moins ceux qui ont été isolés, sont des corps isomères de formule $C_{20}H_{30}O_2$; ils sont accompagnés dans la gemme de leurs produits d'oxydation, également acides, en proportions tout à fait variables. Ils sont en effet facilement oxydables à l'air ; de plus, ils subissent, lentement à froid lorsqu'ils sont à l'abri des agents chimiques, rapidement lorsqu'ils sont chauffés, ou mis en présence d'acides minéraux ou organiques forts, des transformations mises en évidence par la variation de leur pouvoir rotatoire ; de ce fait, il n'y a pas identité entre les produits contenus dans la colophane et dans le galipot : la colophane est évidemment plus complexe que le galipot : ceci explique que les colophanes soient en général incristallisables ; tel est le cas de la colophane de pin maritime ; par contre la colophane de pin d'Alep, qui est très simple comme nous le verrons, cristallise aisément.

Galipot et colophane sont des mélanges d'isomères dont la séparation est très pénible, à cause des phénomènes de syncrystallisation auxquels ils donnent lieu, à cause également de la facilité avec laquelle ils se transforment en isomères plus stables, d'ailleurs multiples, donnant lieu aux mêmes phénomènes de syncrystallisation ; de telles transformations font que les mélanges d'acides résiniques peuvent fort bien se compliquer au lieu de se simplifier par cristallisation, surtout si les solutions ont été portées à l'ébullition. Il est nécessaire, pour éviter cet inconvénient, d'opérer à une température inférieure à 50° ; la présence de traces d'hydroquinone dans les solutions évite les oxydations, et permet d'obtenir des produits cristallisés parfaitement blancs.

Nous distinguerons plusieurs sortes d'acides résiniques suivant les transformations qu'ils ont subies.

1° LES ACIDES PRIMAIRES : $C_{20}H_{30}O_2$. — Il y a lieu de distinguer tout d'abord les acides primaires, c'est-à-dire ceux qui existent dans la gemme, je dirai même dans la gemme naissante ; une partie est cristallisée, et donne à la gemme son aspect de miel caractéristique ; une autre partie très importante est dissoute dans l'essence de térébenthine ; nous devons donc nous attendre à ce que le galipot n'ait pas la même composition que la gemme en acides primaires ; il peut être intéressant, dans certains cas, d'étudier les acides totaux : à cet effet, la gemme, préalablement neutralisée par la soude, sera soumise à un entraînement à la vapeur : les sels de soude sont en effet beaucoup moins fragiles que les acides eux-mêmes ; les acides seront ensuite précipités par un acide très faible, tel que l'acide carbonique, ou l'acide borique.

2° LES ACIDES STABLES : $C_{20}H_{30}O_2$. — La plupart des acides primaires sont susceptibles de se transformer, sous l'action isomérisante des acides forts, en un isomère stable ; nous faisons, de ces isomères stables, un groupe spécial. Pour un grand nombre d'acides résiniques, provenant de variétés de pin très diverses, cette forme stable est l'acide abiétique, produit parfaitement défini, sur lequel nous nous étendrons longuement par la suite. En nous en tenant à la variété de pin gemmable la plus commune en France, le pin maritime, on ne trouve qu'un autre acide stable, l'acide dextropimarique : il s'agit, cette fois, d'un acide primaire de la gemme de pin maritime qui n'est pas susceptible de subir de transformation sous l'action des acides.

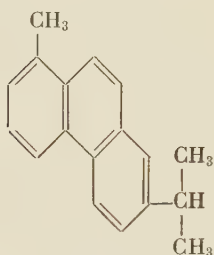
3° LES ACIDES INTERMÉDIAIRES : $C_{20}H_{30}O_2$. — La transformation d'un acide primaire en sa forme stable s'effectue comme l'a montré Dupont (3) en deux étapes, la première étant constituée par une forme intermédiaire, d'ailleurs très difficile à isoler, mais qui, dans plusieurs cas, a pu être, sinon isolée, du moins parfaitement mise en évidence ; ces formes ont reçu des noms rappelant leur origine : acides alepabiétique, pimarabiétique, etc... Ces formes intermédiaires sont généralement isomorphes de la forme abiétique, ce qui explique la difficulté de leur séparation ; quant aux acides primaires, ils sont très voisins, mais non isomorphes de l'acide abiétique, et de l'acide intermédiaire ; ils donnent lieu à des phénomènes de syncrystallisation avec ces derniers, au moins dans certaines limites ; néanmoins leur séparation par cristallisation d'avec la forme intermédiaire, et la forme abiétique est beaucoup plus facile que dans le cas de l'isomorphisme parfait.

4° LES ACIDES PYROABIÉTIQUES : $C_{20}H_{18}O_2$. — Enfin, il a été constaté que l'acide abiétique lui-même, s'il n'est pas susceptible de transformation, sous l'action des acides, à la température d'ébullition de ses solutions alcoolique, acétique et autres, subit cependant, lorsqu'on le porte longtemps à 250° , une transformation profonde : cette transformation est accélérée par certains catalyseurs qui seront étudiés plus loin. Les acides primaires subissent une transformation analogue, vraisemblablement en passant par le stade abiétique. La résine ainsi obtenue est un produit complexe, aisément cristallisable, constitué par plusieurs acides en C_{20} que l'on englobe sous le nom d'acide pyroabiétique ; il ne s'oxyde plus à l'air, différant ainsi profondément des trois premières catégories d'acides.

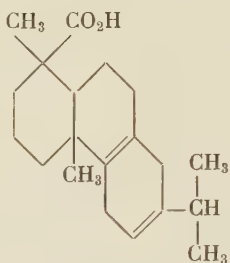
CONSTITUTION DES ACIDES RÉSINIQUES

Les acides résiniques primaires et intermédiaires qui conduisent par isomérisation à l'acide abiétique, les acides pyroabiétiques, et l'acide abiétique lui-même ont des constitutions très voisines : ils possèdent le sque-

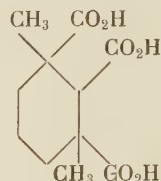
lette du rétène (I). L'acide abiétique (II), ayant pour formule $C_{20}H_{30}O_2$, doit être considéré comme un acide méthyl-décahydorrétène-carbonique, possédant deux doubles liaisons ; les positions du groupe méthyle, et de la fonction acide sont déterminées par les positions de ces substituants dans un produit d'oxydation de l'acide abiétique dont il sera question par la suite sous le nom d'acide de Ruzicka (III).



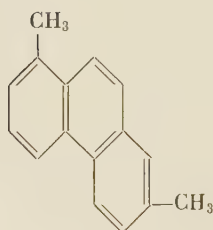
I. Rétène.



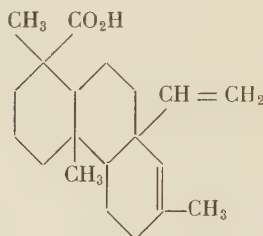
II. Acide abiétique.



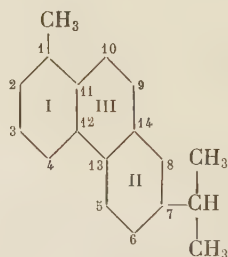
III. Acide de Ruzicka.



IV. Pimanthrène.



V. Acide dextropimarique.



I bis. Numérotage relatif au rétène.

L'acide dextropimarique joue un rôle à part ; il possède le squelette du pimanthrène (IV) ; l'acide dextropimarique lui-même aurait, d'après Ruzicka, la formule V.

Les constitutions du pimanthrène et du rétène sont établies avec certitude ; celle de l'acide de Ruzicka paraît également bien établie ; la position des doubles liaisons de l'acide abiétique ne fait actuellement l'objet que de suppositions ; nous verrons, dans le cours de cette étude, les arguments qui militent en faveur de la formule II que nous proposons.

Nous admettons, avec la plupart des chimistes, que les acides qui se rattachent à l'acide abiétique par des réactions d'isomérisation possèdent le même squelette que ce dernier, et ne s'en distinguent que par la position des doubles liaisons. La stéréochimie des acides du groupe abiétique fera d'ailleurs l'objet d'un chapitre spécial. Bornons-nous, dans cette introduction, à faire les remarques fondamentales suivantes : les essences de térébenthine sont des mélanges de divers terpènes, chacun intervenant souvent sous la forme d'un mélange des formes droite et gauche ; dans l'essence provenant d'une espèce donnée, les proportions des formes droite et gauche sont en moyenne fixes, mais ces proportions varient avec l'espèce ainsi, d'ailleurs, que la nature des constituants. Au contraire, dans l'étude des acides résiniques, on ne rencontre pratiquement que des formes actives pures ; c'est ainsi que l'acide abiétique peut être obtenu, toujours avec le même pouvoir rotatoire à partir de gemmes très diverses renfermant des terpènes variés, pinène, nopinène, carène, limonène, certains sous la forme de mélanges des formes droite et gauche ; le rendement en acide abiétique, dans ces différents cas, est si près d'être quantitatif que la présence d'acide abiétique sous une forme différente de la forme active pure paraît extrêmement improbable. Nous admettons donc que les acides résiniques naturels sont constitués par des formes actives pures.

Le nombre élevé des acides résiniques, les transformations qu'ils subissent sous des influences qui peuvent, *a priori*, paraître très bénignes, rendent leur étude délicate. Aussi, malgré le grand nombre de travaux entrepris sur ce sujet depuis le début du xix^e siècle, la question a fait des progrès extrêmement lents ; les premiers résultats certains sont dus à Vesterberg (1885 à 1907). Les publications relatives aux acides résiniques constituent une littérature très importante, dont l'essentiel est condensé dans un certain nombre de mises au point ; je citerai plus particulièrement une conférence de Dupont, et un livre de Fieser. La conférence faite par Dupont devant la Société chimique de France en 1923 (1) retrace l'évolution de la question, et indique les faits qu'il faut considérer comme certains à cette époque ; je me permettrai de renvoyer à cette conférence pour l'historique du sujet. Fieser, dans son ouvrage sur le phénanthrène et ses dérivés (2), consacre un chapitre aux acides résiniques, et résume les travaux contemporains dus à Dupont en France, Ruzicka en Suisse, Fieser en Amérique, Lévy et Vocke en Allemagne ; cet exposé constitue en quelque sorte une suite à la conférence de Dupont pour la période 1923-1937, et m'a rendu de grands services.

OBJET DU PRÉSENT TRAVAIL

Dans l'état actuel de la question, de nombreux problèmes restent à résoudre, en particulier en ce qui concerne la constitution chimique des acides résiniques, même dans le domaine le mieux connu, celui de la

gemme de pin maritime ; mes travaux ont porté sur deux gemmes récoltées en France, celles de pin maritime et de pin d'Alep, les circonstances m'ayant d'ailleurs empêché d'utiliser d'autres matières premières. J'ai, au cours de mon travail, passé en revue les différentes catégories d'acides provenant de ces gemmes ; le but essentiel de ces recherches a été de préciser les relations existant entre ces acides résiniques, et, dans la mesure du possible, de préciser leurs formules ; j'ai largement fait appel à des techniques relativement récentes telles que la synthèse diénique, l'hydrogénation sous pression, l'ozonolyse, les spectres de rayons X des cristaux ; les principaux points étudiés sont les suivants :

1° GEMME DE PIN D'ALEP. — J'en ai retiré l'acide alépique, déjà extrait par Dupont ; j'ai repris l'étude de l'isomérisation de cet acide et montré que l'acide alepabiétique est bien un individu chimique différent des acides abiétique et alépique.

2° GEMME DE PIN MARITIME. — On a, depuis longtemps, retiré de cette gemme les acides dextropimarique et lévopimarique ; l'acide lévopimarique est un diène conjugué dont j'ai préparé et étudié plusieurs combinaisons du type des combinaisons de Diels, avec l'espoir d'arriver à préciser sa constitution. En ce qui concerne l'acide dextropimarique, j'ai pu étudier des procédés nouveaux de préparation infiniment plus rapides que la très laborieuse méthode classique de Vesterberg.

3° ACIDE ABIÉTIQUE. — J'ai étudié sa dégradation oxydante, et retrouvé l'acide de Ruzicka dont j'ai indiqué quelques propriétés nouvelles ; j'ai également étudié sa déshydrogénation par le soufre dont on savait depuis longtemps qu'elle conduit au rétène, et j'ai pu isoler un stade intermédiaire très intéressant, l'acide déhydroabiétique, dont j'ai démontré la nature partiellement aromatique. Enfin, j'ai étudié l'hydrogénation de l'acide abiétique, dont il n'avait pas été fait d'étude systématique, et j'ai pu préparer un certain nombre d'acides hydroabiétiques chimiquement définis, obtenus pour la première fois à l'état de pureté.

4° ACIDES PYROABIÉTIQUES. — J'ai montré que les divers acides pyroabiétiques décrits dans la littérature se ramènent à un seul produit, d'ailleurs complexe, dont les constituants ont été, par la suite, quelque peu précisés par des chimistes américains. J'ai vérifié sur ce point les conclusions de ces derniers.

En conclusion de cette étude, j'ai été conduit à étudier la configuration stéréochimique des acides résiniques ; j'ai pu préciser dans une large mesure celle de l'acide abiétique, et proposer pour d'autres acides des formules probables.

REMARQUES PRÉLIMINAIRES IMPORTANTES

Sauf indication contraire, les pouvoirs rotatoires sont déterminés sur des solutions alcooliques contenant de 1 à 3 o/o d'acide résinique.

Les radiations suivantes ont été utilisées pour la détermination des pouvoirs rotatoires :

Radiation 0,589 de la lampe à sodium ; notation $(\alpha)_D$;

» 0,578 de l'arc au mercure, notation $(\alpha)_J$;

» 0,546 de l'arc au mercure, notation $(\alpha)_V$;

» 0,436 de l'arc au mercure, notation $(\alpha)_I$;

Enfin j'ai utilisé la partie centrale de la bande rouge donnée par l'arc au mercure ; cette émission de lumière rouge par l'arc au mercure est d'origine thermique, et ne correspond pas à une radiation monochromatique ; néanmoins, en séparant une partie de cette bande à l'aide d'un monochromateur, on obtient de meilleurs résultats qu'avec un filtre, le pouvoir rotatoire correspondant est noté $(\alpha)_R$.

Les pouvoirs rotatoires indiqués sans préciser la radiation utilisée sont relatifs à la radiation jaune (0,578) de l'arc au mercure.

J'ai renoncé à utiliser la notion d'indice d'acide qui ne présente qu'un intérêt industriel ; j'ai caractérisé l'acidité de mes produits par leur « équivalent de soude », c'est-à-dire le poids neutralisé par une molécule de soude, que je représente par « m ». Je représente par « M » la masse moléculaire qui est évidemment un multiple de « m ».

CHAPITRE PREMIER

LES ACIDES PRIMAIRES

PREMIÈRE PARTIE. — LA GEMME DE PIN D'ALEP

C'est la gemme la plus simple. Dupont a pu montrer qu'elle est constituée par un seul acide primaire ⁽¹⁾, l'acide alépique (3) ; parallèlement, l'essence de térébenthine qu'elle contient est aussi très simple ; elle est constituée exclusivement par du pinène droit $(\alpha)_j = + 44^{\circ}10$, $(\alpha)_v = + 48^{\circ}10$. L'acide alépique était retiré par Dupont des premières fractions obtenues lors de la précipitation progressive par l'eau du galipot d'Alep dissous dans l'alcool ; ses constantes physiques sont les suivantes :

$F = 148^{\circ}$	$(\alpha)_j = - 66^{\circ}2$	$F = 150^{\circ}$	$(\alpha)_j = - 48^{\circ}$
	$(\alpha)_v = - 77^{\circ}4$		$(\alpha)_v = - 57^{\circ}$
	(Dupont)		$(\alpha)_i = - 124^{\circ}$ (Lombard).

Sous l'action de l'acide chlorhydrique dilué, il se transforme, à la température ordinaire, en acide abiétique, en passant par un stade intermédiaire auquel Dupont (3) a donné le nom d'acide alepabiétique ; ce stade intermédiaire est mis en évidence par le fait que le pouvoir rotatoire passe par un minimum au cours de l'isomérisation de l'acide alépique en acide abiétique.

L'acide alépique est caractérisé par un spectre de rayons X riche et très caractéristique que je décrirai plus bas, et par le minimum de pouvoir rotatoire observé lors de son isomérisation chlorhydrique ; reprenant l'étude de cette isomérisation chlorhydrique, j'ai constaté que, pour des solutions à 3 o/o d'acide alépique dans l'alcool, la concentration en acide chlorhydrique la plus favorable aux études s'obtient en leur ajoutant 4 o/o de solution commerciale d'acide chlorhydrique ; le minimum est atteint en 20 minutes à 20°, et l'isomérisation peut être suivie d'une façon continue ; avec une addition de 1 o/o le minimum est exactement le même, mais n'est atteint qu'au bout de trois heures.

(1) Un acide β -alépique, décrit simultanément par Dupont (3) a été reconnu plus tard par Dupont et Désalbres (4) comme étant un mélange d'acide alépabiétique et d'acide abiétique.

PRÉPARATION DE L'ACIDE ALÉPIQUE. — Dupont avait observé que le galipot d'Alep, recristallisé dans l'acétone, apparaissait au microscope comme formé de deux sortes de cristaux auxquelles il donna le nom de formes α -alépique et β -alépique ; l'acide α -alépique est le véritable acide alépique ; l'acide β -alépique est constitué par des cristaux mixtes d'acides alepabiétique et abiétique, avec une certaine proportion d'acide alépique ; pour séparer les formes α - et β -alépiques, il utilisait la méthode suivante : le galipot est dissous dans l'alcool tiède ; les acides sont précipités progressivement par des additions d'eau ; la première fraction contient surtout la forme α , les dernières la forme β ; en répétant le même traitement sur la première fraction précitée, il obtenait l'acide alépique donnant un minimum de $-11^{\circ}6$. Le rendement est de 7 o/o.

J'ai utilisé une méthode légèrement différente basée sur les remarques suivantes :

1° J'ai observé que la séparation des formes α - et β -alépiques peut être aisément effectuée par un simple lavage du galipot à l'alcool, ou, mieux, par une agitation de plusieurs heures avec une quantité d'alcool très insuffisante pour dissoudre la totalité du galipot : la forme β est en effet plus soluble que la forme α .

2° Comme il convient d'éviter le chauffage de l'acide alépique, j'ai opéré sa mise en solution dans l'alcool à la température de 30° sur une machine à secouer, et sa cristallisation à la température de -30° ; l'intervalle de température utilisé me permettait d'obtenir de bons rendements de mes cristallisations.

3° Il y a intérêt à recristalliser l'acide alépique dans l'acétone qui conduit à un produit beaucoup plus pur que l'alcool.

Pour préparer l'acide alépique, j'ai donc soumis le galipot à une dissolution sélective dans l'alcool à une température de 30° , puis soumis le résidu solide à une cristallisation dans l'alcool, puis l'acétone ; le rendement est de 20 o/o. En partant d'une gemme d'été, j'ai obtenu un produit de constantes :

$(\alpha)_J = -84^{\circ}$	minimum de pouvoir rotatoire : -11° .
$(\alpha)_v = -101^{\circ}$	F = 148° .
$(\alpha)_i = -212^{\circ}$	

Une gemme de printemps très fraîche m'a donné un produit vraisemblablement plus pur, pour lequel j'ai trouvé un minimum positif :

$(\alpha)_J = -48^{\circ}$	minimum de position rotatoire $+6^{\circ}$.
$(\alpha)_v = -57^{\circ}$	F = 150° .
$(\alpha)_i = -124^{\circ}$	

Je pense que la première variété est un mélange d'acide alépique et de ses produits de transformation.

ÉTUDE DE L'ACIDE ALÉPIQUE. — Dupont a montré qu'il fallait attribuer ce minimum de pouvoir rotatoire au fait que la transformation en acide

abiétique se fait en passant par le stade « alepabiétique ». Les échantillons de colophane d'Alep que j'ai eus entre les mains avaient des pouvoirs rotatoires compris entre -20° et -14° , donc correspondaient sensiblement au minimum de pouvoir rotatoire ; il y a là une matière première intéressante pour la préparation de l'acide alepabiétique. Rouin (5) a réussi à isoler cet acide alepabiétique presque pur, à partir de la partie la plus soluble du savon de soude de la colophane d'Alep ; il a attribué à ce corps les constantes suivantes :

$$F = 151-152^{\circ} \qquad (\alpha)_D = + 22^{\circ}1.$$

$$\qquad \qquad \qquad (\alpha)_D = + 24^{\circ}3.$$

La question se pose évidemment de savoir si l'acide alepabiétique est un individu chimique, ou s'il est plus simplement une combinaison moléculaire des acides abiétique et alépique. Pour résoudre ce problème je me suis adressé à l'étude des pouvoirs rotatoires des mélanges d'acides abiétique et alépique : j'ai préparé une gamme de mélanges de ces corps, j'ai constaté que ces mélanges synthétiques ont des pouvoirs rotatoires intermédiaires entre ceux des constituants, obéissant parfaitement à la règle de Biot ; aucun phénomène correspondant au minimum de pouvoir rotatoire n'apparaît ; l'acide alepabiétique ne peut donc être considéré comme résultant d'une association alépique-abiétique ; il faut conclure que ces corps sont *trois individus chimiques distincts*, différant probablement par la position des doubles liaisons, celles-ci se déplaçant de façon à atteindre, dans l'acide abiétique, une position stable.

L'acide alépique cristallise en prismes orthorhombiques ; les acides alepabiétique et abiétique sont isomorphes, ils cristallisent en tablettes triangulaires appartenant au système clinorhombique ; Dupont a signalé (1) que ces cristaux sont quasi-orthorhombiques, ce qui explique que l'acide alépique puisse, dans une certaine mesure, syncristalliser avec les acides alepabiétique et abiétique. Les diagrammes de rayons X révèlent les structures différentes des acides alépique et abiétique (tableaux I et II).

Au point de vue chimique le caractère fondamental de l'acide alépique est sa transformation très rapide en acide abiétique sous l'action des acides et de la chaleur, transformation beaucoup plus rapide que pour l'acide lévopimarique dont il sera question plus loin, aussi il se comporte aisément comme l'acide abiétique lui-même dans les réactions où il est porté à une température supérieure à 150° . Ainsi, il se combine à sa température de fusion à l'anhydride maléique, en donnant le même produit que l'acide abiétique ; à froid, il ne se combine ni à l'anhydride maléique, ni à aucun autre philodiène. Hydrogéné sous pression à 180° en présence de palladium, il donne le même produit que l'acide abiétique ; l'acide dihydroabiétique de pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = + 124^{\circ}$. Traité par le soufre à 180° , il conduit à l'acide déhydroabiétique dont il sera question plus loin, exactement comme l'acide abiétique.

C'est uniquement dans des réactions faites à froid que l'on peut espérer constater des différences de comportement avec l'acide abiétique. Malheureusement, les difficultés actuelles ne m'ont pas permis de me procurer de matière première pour poursuivre l'étude de l'acide alépique.

DEUXIÈME PARTIE. — LA GEMME DE PIN MARITIME

La gemme de pin maritime est plus complexe que celle de pin d'Alep ; l'essence de térébenthine correspondante est également plus complexe que celle de pin d'Alep ; elle contient : pinène 70 o/o ; nopinène 28 o/o ; sesquiterpènes 2 o/o.

Depuis longtemps on avait extrait de cette gemme deux groupes d'acides :

1° les acides pimariques, donnant des sels de soude cristallisés, relativement peu solubles dans l'eau ;

2° les acides sapiniques, donnant des sels de soude très solubles dans l'eau.

L'acide pimarique a été séparé en deux constituants :

l'acide lévopimarique : (β -pimarique) :

$F = 150^0$	$(\alpha)_j = -282^04$	(pouvoirs rotatoires déterminés sur des solutions alcooliques).
	$(\alpha)_v = -329^06$	
	$(\alpha)_i = -681^0$	

l'acide dextropimarique : (α -pimarique) :

$F = 210^0-211^0$	$(\alpha)_D = + 59^07$ (Ruzicka)	id.
	$(\alpha)_J = + 63^05$ (Dupont)	id.
	$(\alpha)_J = + 61^05$ (Lombard)	id.
	$(\alpha)_v = + 70^0$	
	$(\alpha)_i = + 121^0$	

Dans le mélange d'acides sapiniques, Dupont a caractérisé deux acides :

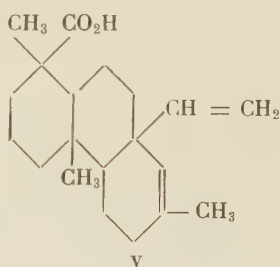
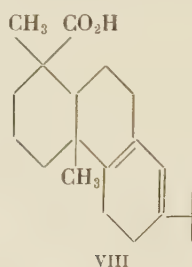
l'acide α -sapinique, identique à l'acide alépique dont il a été question plus haut (7) ;

l'acide β -sapinique, pour lequel Dubourg (7) indique les constantes :

$F = 140^0$	$(\alpha)_J = -101^0$
	$(\alpha)_v = -117^05$

Dupont a observé, par l'étude de différentes gemmes, qu'il paraît y avoir une parenté étroite entre les terpènes et les acides résiniques (8). Cependant, il n'a pas été possible, jusqu'à présent, de préciser le processus qui conduit à la formation simultanée des acides résiniques et des terpènes ; il est, en tout cas, impossible d'obtenir la formule d'un homologue du rétène en associant entre eux les squelettes des composés terpéniques les plus répandus dans les résines de pin, le pinène et le nopi-

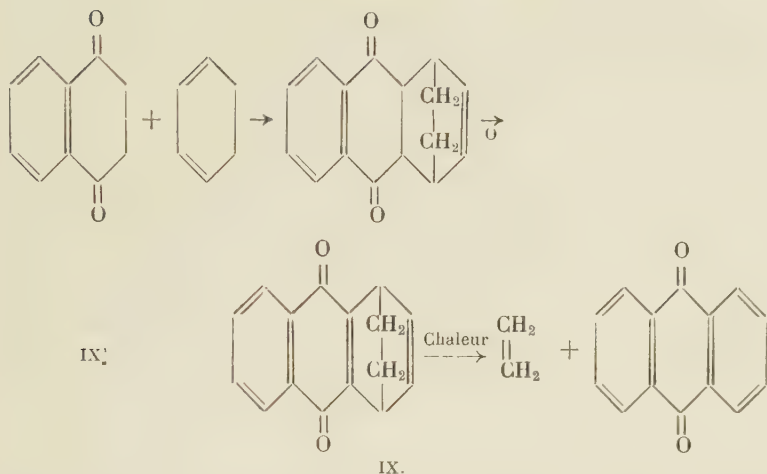
néne, et la question des relations entre terpènes et acides résiniques n'est pas résolue. Dans l'état de nos connaissances sur ces relations, les informations très précises que nous avons sur les terpènes ne permettent malheureusement pas de prévoir la constitution des acides ; le problème de la constitution des acides résiniques doit donc être abordé directement, et j'ai pensé que l'acide lévopimarique se prêterait particulièrement bien aux études de structure, étant donnée sa qualité de diène conjugué ; d'autre part j'ai espéré trouver des résultats intéressants en attaquant l'acide dextropimarique, constituant dont j'ai déjà indiqué la singularité, par les réactifs généralement utilisés dans le cas des autres acides. Mes efforts ont donc porté sur l'acide lévopimarique (formule VIII) et l'acide dextropimarique (formule V).



A. — ÉTUDE DE L'ACIDE LÉVOPIMARIQUE (OU β -PIMARIQUE)

D'après Ruzicka (9) c'est le seul des acides résiniques étudiés qui soit un diène conjugué ; à ce titre, il donne des dérivés d'addition avec la plupart des philodiènes. J'ai étudié certains de ces composés ; ils peuvent être préparés avantageusement à partir du galipot sans qu'il soit nécessaire d'isoler l'acide lévopimarique lui-même : le choix de solvants convenables permet de séparer ces composés des acides résiniques du galipot qui n'ont pas réagi.

L'étude de tels composés d'addition a, dans certains cas, permis de déterminer la structure du diène. C'est ainsi que Adler et Rickert (10) ont basé un procédé d'étude de la structure des cyclohexadiènes, sur la décomposition pyrogénée de leurs combinaisons avec l'acétylène-dicarbonat de méthyle. Diels et Adler ont indiqué divers exemples dans lesquels les combinaisons quinoniques et naphtoquinoniques des diènes cycliques ont pu être oxydées, puis pyrolysées suivant le processus IX en conduisant à un carbure éthylénique (l'éthylène lui-même dans l'exemple indiqué) dont la nature permet de préciser la nature du diène cyclique étudié.



J'ai donc préparé les combinaisons d'addition de l'acide lévopimarique, et de divers philodiènes, et j'ai étudié leur pyrolyse, précédée ou non par l'action de réactifs oxydants ou déshydrogénants, dans l'espoir de réaliser des réactions analogues à la réaction IX, et de pouvoir ainsi préciser la structure de l'acide lévopimarique.

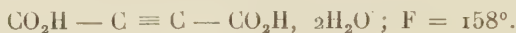
Les philodiènes utilisés ont été l'anhydride maléique, l'acide acétylène-dicarbonique et son ester méthylique, l'aldéhyde crotonique, la quinine, l' α -naphthoquinone ; ces produits se trouvent presque tous dans le commerce, sauf l'acide acétylène-dicarbonique et son ester, et l' α -naphthoquinone ; j'ai dû préparer ces derniers, et j'ai été amené à améliorer les méthodes classiques de préparation ; je crois utile d'indiquer les procédés qui m'ont donné de bons résultats.

PRÉPARATION DE L'ACIDE ACÉTYLÈNE-DICARBONIQUE. — Le produit de départ est l'acide maléique que je transforme en acide dibromosuccinique, puis, par débromhydratation, en acide acétylène-dicarbonique. Pour préparer l'acide dibromosuccinique, je mets dans une bouteille à fermeture étanche de 1 litre, 232 g. (2 mol.) d'acide maléique, 500 cm³ d'eau, un peu d'acide acétique pour accroître la solubilité du dérivé bromé, 340 g. (2 mol. + 20 g.) de brome. La bouteille est chauffée au bain-marie à 80° jusqu'à dissolution du contenu, et disparition presque complète de la couleur du brome, ce qui demande une heure environ. La solution est abandonnée à la cristallisation, et donne ainsi avec un rendement presque quantitatif l'acide dibromosuccinique :



le produit se sublime sans fondre ; sa vitesse de sublimation devient très grande à partir de 215°. Une molécule d'acide dibromosuccinique est placée dans un ballon soigneusement refroidi, et additionnée graduel-

lement de la quantité théorique (4 mol.) de soude concentrée (concentration 8 N) ; il faut veiller à éviter tout échauffement, l'action brutale de la soude pouvant conduire à l'acide propargylique ; en fin de réaction, le mélange est porté à l'ébullition pendant quelques minutes ; par refroidissement, il donne une bouillie dont l'essorage permettrait d'isoler l'acétylène-dicarbonat de sodium, mais cela n'est pas nécessaire pour la suite ; on la traite à 0° par une solution d'acide sulfurique à 50 o/o jusqu'à clarification complète de la bouillie ; trois à quatre fois la quantité théorique est nécessaire ; il ne doit pas y avoir dégagement notable de gaz carbonique dans cette opération. Le liquide clair est lavé six fois à l'éther ; on retire de cette solution étherée, même en la desséchant, l'acide à deux molécules d'eau :



Rendement 50 o/o de la théorie.

PRÉPARATION DE L'ACÉTYLÈNE-DICARBONATE DE MÉTHYLE. — Ainsi que l'avait constaté Mourcu (10 bis), l'éthérification directe de l'acide est difficile ; même le sulfate diméthylque agissant sur son sel de soude ne peut l'éthérifier ; la méthode classique qui consiste à faire barboter le gaz chlorhydrique sec dans la solution alcoolique de l'acide donne des produits d'addition de HCl sur l'ester désiré, il faut donc renoncer à l'estérification directe, et procéder à la débromhydratation du dibromosuccinat de méthyle sans le saponifier, et, à cet effet l'alcoolate de sodium déjà signalé (11) s'est montré un réactif remarquable. Une molécule d'acide dibromosuccinique est dissoute dans 1.000 cm³ d'alcool méthylique, et la solution est saturée de gaz chlorhydrique sec, puis abandonnée 24 heures en vase bouché ; par évaporation du solvant, on obtient l'ester cristallisé : F = 60°. Une molécule de cet ester, dissoute dans 400 cm³ d'alcool absolu, est traitée à 60°-80° par l'alcoolate de sodium provenant de 54 g. de sodium : l'alcoolate tombe goutte à goutte dans la solution ; NaBr se sépare ; on évapore l'alcool au bain-marie, ajoute un peu d'eau, et reprend par l'éther : la distillation de la partie étherée donne avec un rendement convenable (60 o/o de la théorie) un produit exempt d'halogène ; ses constantes sont : $n_D = 1,460$; $E_{15\text{ mm.}} = 100^\circ$. Il donne avec le mélange pyridine-éther une coloration jaune-rouge immédiate, puis après un certain temps, un dépôt solide, réaction caractéristique de l'acétylène-dicarbonat de méthyle (12).

PRÉPARATION DE L' α -NAPHTHOQUINONE. — Des diverses méthodes essayées, la plus simple est la suivante (13) : une molécule (243 g.) d' α -naphtylamine est mise en suspension dans 6 litres d'eau contenant 1 200 g. d'acide sulfurique ; on ajoute lentement, et en refroidissant par l'addition simultanée de glace, 500 g. d'acide chromique ; le mélange est constamment agité ; l'oxydation dure 5 heures, et la température peut

s'élever jusqu'à 40°. Le précipité abondant formé est essoré, et épuisé à l'éther ; les eaux-mères sont également lavées à l'éther ; l'éther est distillé, et le résidu solide est recristallisé dans l'alcool ; on obtient ainsi 100 g. d' α -naphthoquinone ; le produit est un peu coloré en brun, mais peut être utilisé directement pour la synthèse diénique.

Préparation et propriétés de la combinaison maléo-pimarique (X). — Il est bon d'utiliser, pour les synthèses diéniques, les têtes de cristallisation du galipot, plus riches en acide lévo-pimarique ; on met en solution dans le benzène, à la température ordinaire, 30 g. de galipot recristallisé, et 5 g. d'anhydride maléique ; après une nuit de repos, le benzène est évaporé, et le mélange est repris par l'acide acétique qui laisse cristalliser les plaques rectangulaires très caractéristiques de la combinaison maléo-pimarique. L'acide acétique est le solvant qui convient le mieux à la première cristallisation du produit, mais il est fortement retenu par les cristaux, et il est nécessaire, pour obtenir un produit parfaitement exempt de solvant, et fondant à point fixe, de le recristalliser dans l'alcool. Plaques rectangulaires :

$$[\alpha_D] = -23.6^\circ ; \quad -[\alpha_D] = -27^\circ ; \quad F = 232^\circ.$$

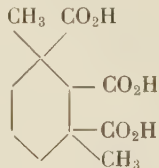
Acidité. — La combinaison, recristallisée dans l'acide acétique, retient une certaine proportion de solvant qui fausse les résultats de l'acidimétrie. Recristallisée dans l'alcool, traitée en solution alcoolique par un excès de potasse N/10 pour ouvrir l'anhydride, et titrée en retour par l'acide chlorhydrique, elle donne, comme équivalent de soude $m = 134$, ce qui conduit à la masse moléculaire $M = 402$, en bon accord avec la formule $C_{20}H_{30}O_2$, $C_4H_2O_3$ (masse moléculaire calculée 400). Cela montre que la forme anhydride est conservée dans la combinaison maléo-pimarique.

Pratiquement, l'acide anhydride maléo-pimarique peut être préparé directement à partir de la colophane : Ruzicka (14) avait déjà remarqué que l'acide abiétique à 180° et l'acide lévopimarique à la température ordinaire conduisent à la même combinaison, et, en fait, j'ai constaté que tous les acides du groupe abiétique, c'est-à-dire susceptibles de conduire à l'acide abiétique par isomérisation, se combinent à l'anhydride maléique à partir de 150° avec un dégagement de chaleur appréciable ; ils se combinent dans les mêmes conditions à l'acide maléique : dans ce dernier cas la réaction donne lieu à un abondant dégagement de vapeur d'eau, car l'acide maléique perd une molécule d'eau ; dans tous les cas il se forme le même corps, l'acide anhydride maléo-pimarique précédemment décrit, que pour simplifier j'appellerai désormais acide maléo-pimarique. La meilleure façon de l'obtenir consiste à chauffer 300 g. (1 mol.) de colophane de pin maritime à 180°, à lui ajouter peu à peu 98 g. d'anhydride maléique, et à faire cristalliser la résine dure obtenue dans l'acide acétique ; on obtient 280 g. de produit pratiquement pur ; rendement 70 o/o de la théorie.

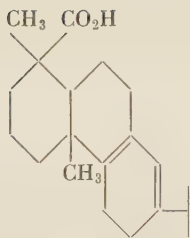
L'acide maléo-pimarique possède une double liaison, mais celle-ci est très peu réactive ; en particulier ce corps, traité par le brome en solution acétique ne subit aucune modification, même après un contact de plusieurs jours.

L'acide maléo-pimarique, chauffé vers 300° , laisse distiller une huile qui se prend en un magma cristallin, dont, par un lavage à l'eau bouillante, on extrait un mélange d'acides maléique et succinique. La partie insoluble dans l'eau est un mélange d'acides abiétique et déhydroabiétique. Dans ces conditions, il est peu vraisemblable que des méthodes de dégradation à température élevée puissent donner des renseignements sur sa constitution ; c'est ainsi que le charbon palladié à 250° conduit à un mélange d'acides maléique et succinique et de rétène ($F = 98^{\circ}$) en même temps que se dégage un gaz de composition : CO_2 , 30 à 35 o/o ; H_2 , 50 à 55 o/o ; CO , 15 à 20 o/o.

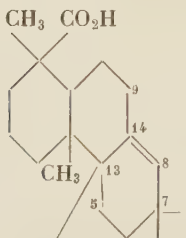
L'oxydation nitrique de l'acide maléo-pimarique, suivant la technique qui sera exposée plus loin, à propos de l'acide abiétique, conduit à l'acide de Ruzicka $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (formule III) ; il y a cependant une différence avec l'acide abiétique : ce dernier conduit à un mélange d'acide benzène-tricarbonique provenant du noyau II, et d'acide de Ruzicka provenant du noyau I, tandis que l'acide maléo-pimarique donne exclusivement l'acide de Ruzicka ; au point de vue structure, cela prouve que le « pont » maléique n'affecte pas les atomes de carbone du noyau I.



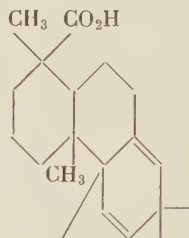
III. Acide de Ruzicka.



VIII. Acide lévopimarique.



X. Acide anhydride maléopimarique.



XI. Acide anhydride maléopimarique deshydrogéné.

L'action déshydrogénante sélective du soufre (dont on verra d'autres exemples par la suite) paraît présenter quelque intérêt dans le cas de

l'acide maléo-pimarique : 400 g. (1 mol.) de ce produit, traités à 250° par un atome de soufre donnent lieu au dégagement très régulier d'une vingtaine de litres d'hydrogène sulfuré et la résine dure obtenue, dissoute dans l'acide acétique, donne avec un rendement excellent (80 o/o) un produit cristallisé en aiguilles ou en prismes très différents d'aspect du produit de départ ; le produit est assez fortement coloré en brun ; le meilleur solvant pour le faire recristalliser est l'alcool méthylique ; plusieurs cristallisations affaiblissent la teinte des cristaux sans les décolorer complètement ; ses constantes sont :

$$F = 265^{\circ} \qquad (\alpha)_J = -19^{\circ}5$$

$$\qquad \qquad \qquad (\alpha)_v = -24^{\circ}$$

Acidité : l'équivalent d'alcali est $m = 132$, d'où $M = 396$; la masse moléculaire est restée pratiquement la même ; c'est donc que l'action du soufre s'est bornée à l'enlèvement d'une molécule d'hydrogène ; une proportion de soufre supérieure conduit à une huile incristallisable.

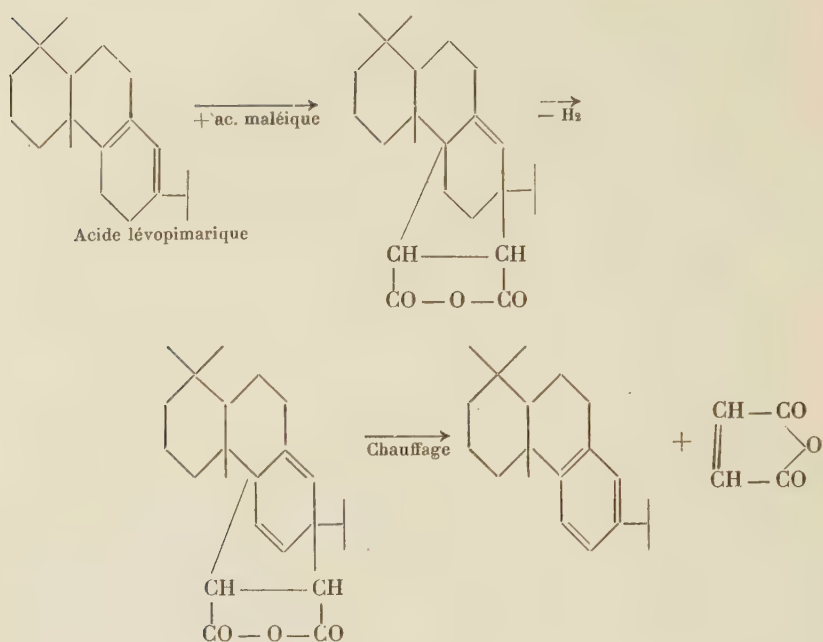
Plusieurs essais ont été tentés pour éclaircir la constitution de ce produit ; j'ai pensé qu'il pouvait posséder la double liaison maléique ; mais cette hypothèse paraît devoir être rejetée, car il ne se combine pas, même à 160°, à l'alloocimène, diène particulièrement actif ; j'ai d'autre part constaté qu'il ne se combine pas à l'anhydride maléique, même à 160° ; il n'a donc pas la structure « diène conjugué » ; enfin son oxydation nitrique donne encore exclusivement l'acide de Ruzicka, sans acide benzène-carbonique, ce qui exclut une forme aromatique. Dans ces conditions, il paraît assez logique de lui attribuer la formule XI ; la forte couleur du produit est assez en accord avec cette forme quinonique.

La formule XI proposée est confirmée par le fait que le corps étudié, chauffé à 320°, se décompose en anhydride maléique mélangé d'ailleurs d'anhydride succinique, et acide déhydroabiétique ; ce dernier acide a été caractérisé, dans la résine obtenue, grâce à la formation de son dérivé sulfoné soluble dans l'eau. Par chauffage, le noyau II possédant déjà deux doubles liaisons ne demande qu'à s'aromatiser, en perdant le pont maléique.

Dès lors l'ensemble des réactions de déshydrogénation et de dégradation thermique de l'acide maléo-pimarique peut se formuler d'après l'équation XII ; on conçoit donc qu'il ne se forme pas l'éthylène attendu dans le réarrangement du noyau II, précisément parce que la déshydrogénation ne porte pas sur le pont maléique.

En conséquence, cette méthode ne permet pas de préciser la position des doubles liaisons, et la formule VIII proposée pour l'acide lévopimarique ne saurait être considérée comme démontrée ; mais un certain nombre d'arguments en faveur de cette formule seront exposés par la suite.

D'autres combinaisons diéniques de l'acide lévopimarique ont été examinées d'un point de vue analogue.



Equation XII.

Étude de la combinaison pimaro-acétylène-dicarbonique. — L'action de l'acide acétylène-dicarbonique, en solution dans les solvants usuels, alcool, benzène, éther, sur le galipot, et sur les acides alépique et abiétique, ou fondu avec ces derniers conduit invariablement à l'acide abiétique ; la conclusion à en tirer est que l'acide acétylène-dicarbonique, acide fort, provoque l'isomérisation des acides primaires en acide abiétique, et refuse de se combiner à ce dernier.

J'ai donc pensé qu'il convenait d'employer l'acétylène-dicarbonate de méthyle plutôt que l'acide lui-même : le galipot est mis en solution dans l'alcool, et additionné d'un excès d'ester acétylène-dicarbonique, et la réaction éventuelle est suivie par l'étude du pouvoir rotatoire ; au bout de 125 heures le pouvoir rotatoire n'a pas sensiblement varié ; dans l'éther les résultats sont nettement plus encourageants : en 100 heures le pouvoir rotatoire a diminué de moitié, et en 15 jours il est devenu positif ; malheureusement le produit obtenu ne cristallise pas, même après saponification.

Il y a certainement des résultats intéressants en perspective dans l'étude de cette réaction, la dégradation de tels composés ayant souvent donné d'utiles indications sur la structure du produit de départ, mais pour l'instant je n'ai pu isoler la combinaison de l'acide lévopimarique et de l'ester acétylène-dicarbonique.

Préparation et propriétés de la combinaison pimaro-quinonique.

— Cette combinaison se forme très bien en milieu alcoolique et précipite presque intégralement, relativement pure, par simple mélange des solutions chaudes de galipot et de quinone ; 300 g. (1 mol.) de galipot, traités par un excès de quinone, donnent 140 g. de cette combinaison, de masse moléculaire 410, ce qui représente 0,34 mol. ; notre galipot contient donc 34 o/o d'acide lévopimarique ; en pratique on dissout 300 g. de galipot dans 500 cm³ d'alcool, on ajoute 40 g. de quinone à la solution bouillante ; la combinaison se produit avec dégagement de chaleur ; sa précipitation est complète au bout de 48 heures ; elle est purifiée, éventuellement, par recristallisation dans l'alcool. J'ai remarqué que, si l'on emploie un excès de quinone, cette dernière ne précipite pas, malgré sa très faible solubilité, mais qu'elle provoque diverses oxydations sur les autres acides résiniques.

La combinaison cristallise en plaques hexagonales ; ces hexagones sont parfois allongés, souvent parfaitement réguliers ; parfois ils se réduisent à des plaques rectangulaires ; ils ont une coloration jaune-soufre caractéristique ; ses constantes sont :

$$\begin{array}{ll} F = 225^{\circ} & (\alpha)_f = -152^{\circ} \\ \text{(avec décomposition)} & (\alpha)_v = -195^{\circ} \end{array}$$

Acidité : l'équivalent de soude trouvé est $m = 403$, résultat qui est en bon accord avec la formule $C_{20}H_{30}O_2$, $C_6H_4O_2$ (masse moléculaire calculée : $M = 410$) ; la combinaison se fait donc molécule à molécule, la deuxième possibilité philodiénique de la quinone n'intervenant pas.

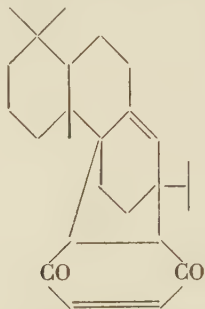
Cependant cette seconde possibilité philodiénique peut se manifester vis-à-vis de diènes très actifs, tels que l'alloocimène ; ce dernier se combine à l'acide pimaro-quinonique en donnant une huile incristallisable de pouvoir rotatoire :

$$\begin{array}{l} (\alpha)_f = -8^{\circ} \\ (\alpha)_v = -9^{\circ} \end{array}$$

Les essais de dégradation par déshydrogénation et cracking de l'acide pimaro-quinonique n'ont pas eu plus de succès que les essais tentés sur l'acide maléo-pimarique ; dès sa température de fusion l'acide pimaro-quinonique se transforme en une huile épaisse incristallisable, en même temps que s'en sépare de l'hydroquinone ($F = 169^{\circ}$) ; son traitement au charbon palladié, à 300° , donne du rétène.

L'acide pimaro-quinonique est remarquablement résistant à l'action des agents d'oxydation en milieu acide. Cependant l'acide nitrique bouillant l'attaque à la longue en donnant l'acide de Ruzicka ; en milieu alcalin il s'oxyde en donnant des huiles épaisses, très colorées et incristallisables desquelles je n'ai pu tirer aucun renseignement certain quant à la position des doubles liaisons de l'acide lévopimarique. En admettant

pour ce dernier la formule VIII indiquée précédemment, l'acide pimaro-quinonique aurait la formule XIII.



XIII. Acide pimaroquinonique.

Préparation et propriétés de la combinaison pimaro-naphtoquinonique. — Elle est préparée exactement de la même façon que la combinaison pimaro-quinonique (avec 55 g. d' α -naphtoquinone pour 300 g. de galipot). La combinaison cristallise en aiguilles dans l'alcool, en prismes longs très beaux dans l'acide acétique ; blancs, ils jaunissent à l'air avec accroissement de l'indice d'acide ; ses constantes sont :

$$\begin{aligned} F &= 170^{\circ} & (\alpha)_r &= -85^{\circ} \\ & & (\alpha)_j &= -123^{\circ} \\ & & (\alpha)_v &= -142^{\circ} \end{aligned}$$

Acidité : l'équivalent de soude trouvé est $m = 460$, en bon accord avec la formule $C_{20}H_{30}O_2$, $C_{10}H_6O_2$ (masse moléculaire calculée 460).

La chaleur la transforme en une résine incristallisable, et, par analogie avec les autres combinaisons du même type, il est assez vraisemblable qu'elle soit dissociée par l'action de la chaleur ; l'action du charbon palladié conduit encore au rétène.

L'oxydation par l'oxygène en milieu alcalin est beaucoup moins brutale que dans le cas de la combinaison pimaro-quinonique, néanmoins je n'ai pu retirer de produits intéressants après une telle oxydation. L'oxydation par l'acide nitrique donne en abondance l'acide phtalique, caractérisé par son point de fusion, $F = 215^{\circ}$ à 220° (la littérature indique que le point de fusion est peu précis, variant de 213° à 230°), par son équivalent de soude (trouvé 84, calculé 83), par sa transformation en anhydride phtalique par chauffage, enfin par sa transformation en fluorescéine par chauffage avec de la résorcine et de l'acide sulfurique.

En résumé, les combinaisons diéniques de l'acide lévopimarique sont facilement dissociées par chauffage, en régénérant le philodiène ou son produit d'hydrogénation ; les méthodes classiques de dégradation de ce genre de produits ont échoué ; l'étude de ces combinaisons ne m'a pas permis jusqu'à présent de localiser les doubles liaisons de l'acide lévo-

pimarique ; tout au plus est-il possible d'affirmer qu'elles n'affectent pas le noyau I.

La formule VIII proposée pour l'acide lévopimarique sera discutée, parallèlement à celle de l'acide abiétique dans le dernier chapitre.

B. — L'ACIDE DEXTROPIMARIQUE (OU ACIDE α -PIMARIQUE)

Dans toutes les recherches, même récentes, sur l'acide dextropimarique, celui-ci était préparé par la méthode de Vesterberg avec quelques variantes de détail ; en voici le principe :

Le galipot de pin maritime, recristallisé plusieurs fois dans l'alcool donne, avec une solution de soude à 50 o/o un sel de soude peu soluble (pimarate) cristallisé en paillettes, et un sel de soude très soluble (sapinate) qui reste dans les eaux-mères. Le savon cristallisé est repris par l'eau, et recristallisé plusieurs fois, puis décomposé par un acide étendu ; l'acide pimarique libéré est dissous dans l'alcool et reprecipité progressivement par l'eau : la première fraction est dextrogyre, et conduit par une série de cristallisations à l'acide dextropimarique (rendement 2 o/o dans les meilleures conditions). Ses constantes sont :

d'après Ruzicka (15) :

$$F = 210^{\circ}$$

$$(\alpha)_D = + 59^{\circ}7 \text{ (2,9 o/o dans l'alcool)}$$

$$(\alpha)_D = + 74^{\circ}7 \text{ (5 o/o dans le chloroforme)}$$

d'après Dupont (16) :

$$F = 211-212^{\circ}$$

$$(\alpha)_J = + 63^{\circ} \text{ (dans l'alcool)}$$

J'ai cherché à isoler plus commodément l'acide dextropimarique, de diverses façons, en éliminant les autres acides du galipot par des réactifs convenables ; à ce point de vue l'action des philodiènes qui permet d'éliminer tout au moins l'acide lévopimarique m'a paru intéressante :

1° ACTION DE LA QUINONE. — J'ai déjà signalé, à propos de la préparation de l'acide pimaroquinonique que la quinone oxyde les acides résiniques autres que l'acide lévopimarique : elle se transforme elle-même en hydroquinone, ou quinhydrone, suivant les cas ; elle oxyde de même l'acide abiétique ; le produit d'oxydation est une huile visqueuse très soluble dans tous les solvants ; en raison de la résistance particulière de l'acide dextropimarique à l'action des oxydants, j'ai pensé qu'il pourrait résister à celle de la quinone, ce que j'ai en effet constaté.

J'ai donc traité 300 g. de galipot en solution alcoolique par une quantité de quinone double de celle qui se combine à l'acide lévopimarique, séparé par filtration l'acide pimaroquinonique formé, traité le

filtrat par l'eau pour en précipiter les acides résiniques dissous, et recristallisé le produit obtenu dans le mélange alcool-acétone. J'ai recueilli ainsi un produit brut dont le pouvoir rotatoire variait de -10° à $+25^{\circ}$ suivant la durée de l'action de la quinone ; ce produit conduisait rapidement, par cristallisation dans l'acide acétique, ou dans l'acétone-alcool, à l'acide dextropimarique ; 300 g. de galipot m'ont ainsi donné 10 g. d'acide dextropimarique de pouvoir rotatoire $+60^{\circ}$ (rendement 3,3 o/o à partir du galipot).

L'acide dextropimarique est identifié :

a) par ses constantes conformes aux données de la littérature :

$$\begin{aligned} F &= 210^{\circ} & (\alpha)_j &= + 61^{\circ}5 \\ & & (\alpha)_v &= + 70^{\circ} \\ & & (\alpha)_i &= + 121^{\circ} \end{aligned}$$

b) par son équivalent de soude $m = 298$, en bon accord avec la formule $C_{20}H_{30}O_2$ (M calculé 302) ;

c) par la formation de pimarate de soude qui cristallise en feuillets à l'aspect de mica caractéristique ;

d) par la formation de pimanthrène ; 3 g. d'acide et 1 g. de charbon palladié sont chauffés 2 heures à 360° , puis on soumet le tout à une distillation sous vide, et on recueille une huile épaisse, celle-ci est dissoute dans quelques centimètres cubes d'alcool, avec 1 g. d'acide picrique ; le picrate, plusieurs fois recristallisé, est traité par l'ammoniaque pour éliminer l'acide picrique, et le résidu est repris par l'alcool ; on obtient ainsi un corps qui fond à 84° , résultat conforme aux données de la littérature (18) ; à titre de comparaison, rappelons que le rétène fond à 98° .

2° ACTION DE L'ANHYDRIDE MALÉIQUE. — Ruzicka avait constaté qu'il n'y a pas nettement combinaison entre l'acide dextropimarique et l'anhydride maléique à 150° ; j'ai moi-même constaté que ces deux corps ne se combinent pas du tout, même à 180° . J'ai donc traité le galipot de pin maritime par l'anhydride maléique, soit à l'état fondu, soit à l'état dissous ; dans chaque cas, j'ai dissous le produit obtenu dans une lessive de soude, et tenté la précipitation sélective de l'acide dextropimarique par l'acide borique ; j'ai également tenté la séparation de l'acide dextropimarique par cristallisations fractionnées dans l'acide acétique, et l'acétone, mais sans succès. L'alcool m'a donné de meilleurs résultats, mais je n'ai pu les exploiter complètement.

3° ACTION DE LA NAPHTHOQUINONE. — Ce philodiène n'a pas de propriétés oxydantes vis-à-vis des acides résiniques, mais il est possible de retirer l'acide dextropimarique des eaux-mères de la préparation de l'acide pimarônaphthoquinonique. Cette extraction n'est pas aussi rapide

que dans le cas de la quinone, mais l'acide dextropimarique obtenu par ce procédé ne risque pas d'être souillé par des produits d'oxydation colorés.

4° Une autre méthode m'a semblé pouvoir être intéressante, c'est celle qui consiste à isomériser les acides d'une colophane de pin maritime en acide abiétique, à précipiter ce dernier à l'état d'abiétate acide de sodium (dont il sera question plus loin) et à rechercher l'acide dextropimarique dans le filtrat : ce filtrat, acidifié, conduit à un produit de pouvoir rotatoire -38° , puis -62° , c'est-à-dire à de l'acide abiétique ; il n'y a donc rien à attendre de cette méthode.

En résumé donc, j'ai mis au point deux procédés de préparation de l'acide dextropimarique beaucoup plus simples que la méthode de Vesterberg. Je dois signaler qu'un procédé de préparation de l'acide dextropimarique à partir de la résine de sapin blanc, en utilisant l'action de la quinone a été signalé au moment où j'effectuais mes recherches (18 bis).

En ce qui concerne les propriétés chimiques de l'acide dextropimarique, celles-ci ont déjà été très étudiées par Ruzicka (19). Pour ma part, j'ai tenté sur ce corps quelques-unes des réactions qui se sont révélées intéressantes dans le cas de l'acide abiétique, en conduisant à un acide déhydroabiétique, dans lequel le noyau II est aromatique :

a) *Déshydrogénation partielle par le charbon palladié* : à 250° ce dernier est sans action ; à 290° , il conduit au pimanthrène ; on n'observe donc pas de déshydrogénation sélective sans décarboxylation.

b) *Déshydrogénation partielle par le soufre* : la technique qui sera décrite plus loin à propos de l'acide abiétique permet bien d'obtenir, après traitement d'une molécule d'acide dextropimarique par deux atomes de soufre, et dissolution dans l'alcool, un magma cristallin, mais ce dernier n'a pu conduire à un produit défini.

c) *Oxydation par l'anhydride sélénieux dans l'alcool* : le réactif agit d'une façon très nette, mais cette réaction ne m'a pas donné de produit défini.

Il ne m'a été possible d'obtenir, dans le cas de l'acide dextropimarique, un acide simplement déshydrogéné, sans simplification de la molécule, contrairement à ce que j'ai obtenu dans le cas de l'acide abiétique qui m'a conduit, avec d'excellents rendements, à l'acide déhydroabiétique.

La formule V (p. 22) proposée par Ruzicka explique d'ailleurs qu'une aromatisation partielle, sans dégradation de la molécule, soit impossible.

CHAPITRE II

L'ACIDE ABIÉTIQUE

PRÉPARATION DE L'ACIDE ABIÉTIQUE

Cet acide est le terme ultime de l'isomérisation de la plupart des acides de la gemme et de la colophane ; je renverrai, pour l'historique de ce corps, à la conférence de Dupont (1).

Sa préparation comporte essentiellement une première phase d'isomérisation de la colophane ; l'extraction du produit peut ensuite être faite de plusieurs façons :

1° MÉTHODE DIRECTE (Dupont) (20). — La colophane est dissoute dans l'alcool à l'ébullition (environ 1 l. 5 d'alcool pour 1 kg. de colophane). Lorsque la dissolution est complète, on ajoute 30 cm³ de solution chlorhydrique du commerce, et on maintient l'ébullition 1/4 d'heure, puis on soumet la solution à une cristallisation troublée en présence d'hydroquinone, et on essore les cristaux.

J'ai ainsi trouvé les résultats suivants : les meilleurs rendements sont obtenus avec la colophane d'Alep ; on obtient ainsi, du premier coup, avec un rendement de 75 o/o un produit de pouvoir rotatoire — 85°, et après trois cristallisations, un produit pur, de pouvoir rotatoire — 100° (rendement 30 o/o) ; avec la colophane de pin maritime, la première cristallisation donne un produit de pouvoir rotatoire — 75°, et il faut six cristallisations pour l'amener à — 100°.

2° MÉTHODE A L'ABIÉTATE DE SOUDE (Dupont) (21). — Si on dispose de colophane d'Alep, l'obtention de l'acide abiétique par le procédé décrit est très rapide ; si on ne dispose que d'une colophane de pin maritime, on a intérêt à purifier l'acide abiétique en passant par son sel acide de soude ; $3\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$, $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{Na}$; pour cela, on neutralise par la soude, en présence d'hélianthine, l'acide chlorhydrique qui avait provoqué l'isomérisation, puis, prenant le quart de la solution, on le neutralise en présence de phtaléine, et on ajoute cette portion à la portion principale : l'abiétate acide cristallise en aiguilles enchevêtrées, $(\alpha)_f = -101^\circ$; $(\alpha)_v = -109^\circ$. Un traitement à l'acide acétique, suivi

d'une ou deux cristallisations donne alors un produit de pouvoir rotatoire -100° avec un rendement de 40 o/o. Dupont a même signalé un produit de pouvoir rotatoire -109° , obtenu par cette méthode.

Ses constantes sont (après de nouvelles cristallisations) :

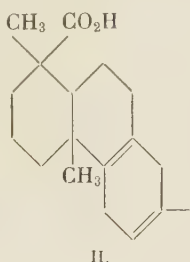
$$\begin{array}{ll} F = 173^\circ & (\alpha)_f = -103^\circ \\ & (\alpha)_v = -118^\circ \\ & (\alpha)_i = -220^\circ \end{array}$$

Cristaux : tables en forme de triangles isocèles très caractéristiques ; appartenant au système monoclinique, sous une forme quasi orthorhombique (1) ; il donne un spectre de rayons X riche et très caractéristique (voir tableau I. p. 69).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L'ACIDE ABIÉTIQUE

Plusieurs points de vue seront envisagés :

- 1° Propriétés de la fonction acide ;
- 2° Propriétés liées à la non saturation, en particulier hydrogénation ;
- 3° Étude de la structure du produit : dégradations diverses ;
- 4° Action de la chaleur. Celle-ci fera l'objet d'un chapitre spécial (acides pyroabiétiques) ;
- 5° Enfin j'étudierai la stéréochimie de l'acide abiétique et m'efforcerai de déterminer la formule qui s'accorde le mieux avec l'ensemble des propriétés de cet acide ainsi que ses relations avec les autres acides résiniques. J'ai ainsi été amené à proposer pour l'acide abiétique la formule II.



1° PROPRIÉTÉS LIÉES A LA FONCTION ACIDE

Les sels de l'acide abiétique sont obtenus par double décomposition entre une solution alcoolique d'abiétate alcalin et une solution alcoolique d'un sel du métal choisi ; il est indispensable d'opérer dans l'alcool pour éviter l'hydrolyse ; le précipité formé est repris par l'éther

ou le benzène qui dissolvent les abiétates métalliques sans dissoudre les hydroxydes, puis le solvant est évaporé au bain-marie. Ces abiétates sont amorphes et mal définis ; leurs formules (Ellingson) (22) font intervenir des coefficients inattendus, tels que 5 molécules d'acide et 6 atomes de métal ; j'ai réalisé les spectres de rayons X d'un certain nombre de ces sels, en particulier des sels de Ca, Ni, Mn : ils ne présentent pas de structure cristalline.

Cependant quelques abiétates alcalins ont pu être obtenus cristallisés, grâce à des techniques spéciales : Levy (23) obtient un abiétate neutre cristallisé en traitant une solution alcoolique d'acide abiétique par l'éthylate de sodium ; Dupont (24) a décrit un abiétate acide de soude cristallisé $3\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2, \text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{Na}$, et un abiétate acide de potassium, de constitution analogue ; j'ai vérifié que ces produits donnent des spectres de poudre, comme on pouvait l'attendre de leur structure cristalline évidente.

J'ai cherché à préparer des abiétates de bases organiques ; la plupart donnent, comme l'ammoniaque, des gelées cristallines dans lesquelles se développent d'ailleurs des cristaux par évaporation de l'excès de base ; c'est le cas, par exemple, de la monoéthylamine, de la pipérazine. Par contre la pipéridine donne de superbes aiguilles très longues ($F = 80^\circ$; $(\alpha)_j = -61^\circ$; $(\alpha)_v = -72^\circ$).

Les bases tertiaires et les amines aromatiques ne se combinent pas à l'acide abiétique ; c'est le cas de la pyridine, la quinoléine, l'aniline, la benzidine, la diphénylamine, la phénylhydrazine.

Il faut conclure de ceci que ce n'est que dans un nombre limité de cas que l'acide abiétique donne des sels cristallisés bien définis.

Parmi les esters de l'acide abiétique, seul l'abiétate de méthyle présente un intérêt théorique ; l'estérification directe est difficile, la méthode qui m'a donné les meilleurs résultats consiste à employer le sulfate diméthylque : une molécule d'abiétate neutre de potasse ou de soude, dissoute dans l'alcool éthylique, est traitée au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, par une molécule de sulfate diméthylque jusqu'à ce que le méthylsulfate formé se soit nettement séparé (3 à 4 heures) ; il faut éviter un excès de sulfate diméthylque qui altérerait l'ester au cours de sa distillation ; la réaction peut aussi se faire dans le benzène ; ce milieu a l'avantage de constituer un excellent solvant pour l'abiétate de méthyle. L'abiétate de méthyle est distillé :

$$\begin{array}{ll} E_{15 \text{ mm.}} = 230^\circ & (\alpha)_j = -50^\circ \\ E_4 \text{ mm.} = 210^\circ & (\alpha)_v = -57^\circ \end{array}$$

On verra qu'une simple distillation altère fortement l'acide abiétique ; dans ces conditions, je me suis demandé quelle confiance il est possible d'avoir dans la pureté de l'abiétate de méthyle ainsi distillé ; au prime abord il paraît beaucoup moins fragile que l'acide, car une

distillation sous vide ne modifie pas sensiblement son pouvoir rotatoire ; d'autre part le produit deux fois distillé conduit par saponification à un acide abiétique de pouvoir rotatoire — 86° ; il correspond donc incontestablement à l'acide abiétique (la saponification est difficile, il faut un chauffage de 5 heures avec un excès de potasse alcoolique pour la réaliser).

L'abiétate de méthyle est donc d'une stabilité assez grande vis-à-vis de la chaleur ; cependant, un chauffage à 300° le transforme assez rapidement en ester pyroabiétique. Quelques réactions de l'abiétate de méthyle seront indiquées dans la suite de ce travail.

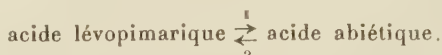
2° PROPRIÉTÉS LIÉES A LA NON SATURATION DE L'ACIDE ABIÉTIQUE (HYDROGÉNATION)

L'acide abiétique est un corps non saturé : il fixe le brome, et décolore instantanément le permanganate ; il donne facilement un mononitrosochlorure, et d'autres composés d'addition analogues, nitrosite et nitrosate (25), l'action du brome ne conduit, en aucun cas, à un composé défini cristallisable ; mais les huiles provenant de cette action, traitées par la potasse alcoolique, conduisent cependant à des produits cristallisés, que je me propose d'étudier ultérieurement. Le nombre de doubles liaisons de l'acide abiétique a fait l'objet de nombreuses discussions ; l'indice d'iode semble montrer la présence de deux doubles liaisons, mais il ne peut être déterminé avec précision ; le problème a été résolu par Lévy (26) qui réussit à préparer un dibromhydrate, et un acide tétraoxyabiétique. La question s'est alors posée de savoir si ces doubles liaisons sont ou non conjuguées ; Ruzicka ayant montré (27) que l'abiétate de méthyle se combine à 150° à l'anhydride maléique, conclut qu'elles sont conjuguées ; mais il constata par la suite, que, seul, l'acide lévopimarique donne des combinaisons diéniques à froid, et en particulier un dérivé maléique ; l'acide abiétique donne à température relativement élevée, le même dérivé que l'acide lévopimarique (je n'ai pu, avec l'acide abiétique, obtenir de dérivés en faisant intervenir d'autres philodiènes).

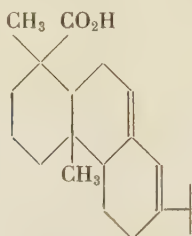
La conclusion logique est que l'acide lévopimarique possède seul des doubles liaisons réellement conjuguées ; celles de l'acide abiétique sont, ou bien non conjuguées, ou bien conjuguées, mais non réactives (par exemple réparties sur deux noyaux) ; ceci est confirmé par le fait que l'acide abiétique n'est pas hydrogéné par le réactif sodium-alcool, ainsi que je l'ai vérifié. La formule XIV proposée par Fieser (28) en admettant la répartition des doubles liaisons sur deux noyaux, étayée par l'étude du spectre d'absorption de l'acide abiétique dans l'ultra-violet, est l'hypothèse de travail la plus généralement

admise, mais elle explique mal que l'acide abiétique ne s'isomérise plus. Cette stabilité est au contraire justifiée par la formule II proposée, ainsi que je le montrerai plus loin.

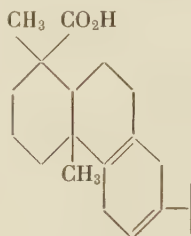
En tous cas la production d'un dérivé maléique commun pour l'acide abiétique et l'acide lévopimarique implique un équilibre entre les deux formes :



A 150° la transformation est pratiquement complète dans le sens 1, mais, en présence d'acide maléique qui se combine à l'acide lévopimarique, c'est la réaction inverse 2 qui se produit. Nous reviendrons sur cette transformation (p. 64).



XIV. Acide abiétique de Fieser.



II. Acide abiétique (Lombard).

L'hydrogénation de l'acide abiétique n'a jamais fait l'objet d'études systématiques ; la littérature ne comporte que peu de travaux sur ce sujet : Tschugaeff et Tecaru (29), opérant dans l'éther en présence de noir de platine, obtiennent un acide dihydroabiétique peu soluble, remarquable par son point de fusion élevé ($F = 240^{\circ}\text{--}241^{\circ}$). Ruzicka et Meyer (30) préparent un acide dihydroabiétique ($(\alpha)_D = -12^{\circ}$; $F = 167^{\circ}\text{--}168^{\circ}$) en effectuant l'hydrogénation dans l'alcool en présence de noir de platine ; en opérant à 80° dans l'acide acétique, ils obtiennent (31) un acide tétrahydroabiétique ($(\alpha)_D = +10^{\circ}$, point de fusion mal défini, 158° à 165°). L'acide abiétique d'où ils partaient n'était d'ailleurs pas pur (pouvoir rotatoire variant de 61° à 68°) et leur travail ne peut être retenu qu'à titre d'indication ; il convient, en particulier, d'en retenir que cette hydrogénation est difficile.

J'ai pensé que l'hydrogénation de l'acide abiétique serait facilitée par l'emploi de pressions élevées (100 à 200 kg.). Dans cet ordre d'idées, j'ai constaté que l'hydrogénation de l'acide abiétique, pris sous forme de solution aqueuse de son savon de soude, en présence de nickel Raney, est impossible à la pression ordinaire, même à une température de 80° ; par contre, sous la même forme, l'hydrogénation se fait très bien à condition d'opérer sous pression. Brus, étudiant ce même sujet (32), je n'ai pas poursuivi dans ce sens. J'ai, par contre, étudié l'hydrogénation sous pression de l'acide abiétique lui-même, en utili-

sant des catalyseurs variés, et en opérant, soit sur l'acide dissous, soit sur l'acide fondu ; les solvants employés ont été l'oxyde d'éthyle, l'oxyde d'isopropyle, l'acétate d'éthyle, intéressants par leur inactivité chimique vis-à-vis du produit étudié, et dans certains cas l'acide acétique ; ce dernier n'a pas permis d'obtenir une réaction plus rapide, mais je tenais à l'essayer, car il avait été signalé par Ruzicka comme un solvant de choix (31).

Les résultats ont été très différents suivant les catalyseurs et la température ; les produits bruts ont été soumis à des cristallisations fractionnées qui ont permis d'isoler un certain nombre de produits bien définis que je vais passer en revue.

1° Hydrogénation en présence de platine d'Adams. — L'acide abiétique employé doit être soigneusement purifié, et en particulier exempt d'acide chlorhydrique, ce qui exige, au cours de sa préparation, la neutralisation de l'acide chlorhydrique ayant provoqué l'isomérisation.

L'hydrogénation de l'acide fondu n'a donné que de très médiocres résultats, dans la gamme de températures explorée (173° à 250°) ; la quantité d'hydrogène fixée a été insignifiante.

L'hydrogénation de l'acide abiétique dissous ne m'a permis de fixer que deux atomes d'hydrogène par molécule, même en faisant varier dans une large mesure la température (100° à 250°) ; les solvants utilisés, éthers-oxydes, acétate d'éthyle, acide acétique, n'ont eu aucune influence sur la quantité d'hydrogène fixée, mais influent sur le seuil de température ; pour 150 g., soit 1/2 mol. d'acide abiétique, j'employais 150 à 250 cm³ de solvant, et 2 à 5 g. de catalyseur, et j'utilisais une pression initiale d'hydrogène dans la bombe de 80 à 140 kg. ; dans ces conditions relativement variées, je n'ai pu fixer que 2 atomes d'hydrogène ; la fixation demandait 3 heures à 100°, et la prolongation du traitement pendant une journée n'apportait aucune modification ; les produits obtenus étaient différents suivant la température à laquelle la réaction était conduite et la nature du solvant.

A 100°, le produit obtenu dans l'oxyde d'éthyle et l'oxyde d'isopropyle a un pouvoir rotatoire de — 30° à — 50° ; il contient encore de l'acide abiétique ; en éliminant ce dernier par fusion avec de l'anhydride maléique, puis cristallisation dans l'alcool, j'ai obtenu un produit cristallisé en petits prismes :

$$F = 166^{\circ} \qquad \begin{aligned} (\alpha)_f &= - 9^{\circ}6 \\ (\alpha)_v &= - 11^{\circ} \end{aligned}$$

qui a des constantes voisines de celles du produit obtenu par Ruzicka.

A 160°, le produit brut obtenu dans les éthers-oxydes a un pouvoir

rotatoire sensiblement nul (-4° à $+5^{\circ}$ suivant les expériences) ; c'est visiblement un mélange complexe.

A 250° , le produit obtenu en opérant dans l'acétate d'éthyle a un pouvoir rotatoire de $+93^{\circ}$; quelques cristallisations amènent son pouvoir rotatoire à la valeur fixe de $+123^{\circ}$; j'ai identifié ce produit avec celui qui sera décrit plus loin et obtenu par l'hydrogénation de l'acide abiétique fondu en présence de palladium.

L'hydrogénation en présence de platine d'Adams permet donc de fixer 2 H par molécule d'acide abiétique ; elle donne toute une gamme de produits dont les pouvoirs rotatoires sont compris, suivant les conditions de température, le solvant employé, et le nombre de cristallisations effectuées sur le produit obtenu, entre -10° et $+125^{\circ}$; il était assez naturel de penser que ces produits divers sont des mélanges des formes extrêmes ; j'ai cherché à vérifier cette hypothèse par la méthode de Darmois, dont je rappelle le principe.

Soient deux corps A et B, et un mélange M de A et de B, renfermant p g. de A et q g. de B. Si les corps A et B sont sans action l'un sur l'autre le mélange obéit à la loi de Biot, c'est-à-dire que son pouvoir rotatoire est, pour une longueur d'onde λ :

$$(1) \quad (\alpha M)_{\lambda} = \frac{p(\alpha A)_{\lambda} + q(\alpha B)_{\lambda}}{p + q}.$$

Cette équation nous permet de calculer les rapports :

$$\frac{p}{q} = \frac{(\alpha B)_{\lambda} - (\alpha M)_{\lambda}}{(\alpha M)_{\lambda} - (\alpha A)_{\lambda}} \quad \frac{p}{p + q} = \frac{(\alpha B)_{\lambda} - (\alpha M)_{\lambda}}{(\alpha B)_{\lambda} - (\alpha A)_{\lambda}} \quad \frac{q}{p + q} = \frac{(\alpha M)_{\lambda} - (\alpha A)_{\lambda}}{(\alpha B)_{\lambda} - (\alpha A)_{\lambda}}. \quad (2)$$

Ces rapports sont indépendants de la longueur d'onde λ utilisée pour mesurer les pouvoirs rotatoires.

Réciproquement, si un mélange contient notamment les corps A et B et si l'un des rapports (2), calculé à partir des mesures de pouvoir rotatoire, est indépendant de la longueur d'onde, c'est que le mélange ne contient, en solution du moins, que les constituants A et B, à l'exclusion de tout corps étranger, ou de toute combinaison de A et de B.

Remarque. — La méthode de Darmois (6) peut être en défaut si les corps autres que A et B susceptibles de figurer dans le mélange obéissent à une certaine loi de dispersion rotatoire, très particulière d'ailleurs, cas extrêmement improbable.

Voici les résultats de l'investigation, par la méthode de Darmois, de deux acides dihydroabiétiques :

Acide α dihydroabiétique : (corps A) F = 166°	(α) _r = — 8° ₂ (α) _j = — 9° ₆ (α) _v = — 11° (α) _i = — 21° ₁	Acide β dihydroabiétique : (corps B) F = 177°	(α) _r = + 108° (α) _j = + 125° (α) _v = + 144° (α) _i = + 246°
---	---	--	--

Pouvoirs rotatoires des acides dihydroabiétiques		$\frac{p}{p+q}$	$\frac{p}{q+p}$	
(α) _r = + 38°		60,2	39,8	F = 153°
(α) _j = + 43° ₈		60,4	39,6	
(α) _v = + 50° ₃		60,5	39,5	
(α) _i = + 85°		60,3	39,7	
(α) _r = + 54° ₅		46	54	F = 155°
(α) _j = + 63°		46	54	
(α) _v = + 72° ₅		46,1	53,9	
(α) _i = + 122°		46,4	53,6	

D'autres acides dihydroabiétiques qui ont été examinés donnent des résultats analogues ; dans chaque cas, les rapports $p/p + q$ et $q/p + q$ sont constants ; les divers acides dihydroabiétiques apparaissent donc comme des mélanges de deux formes extrêmes α et β ; nous nous trouvons, une fois de plus, dans le cas de deux corps susceptibles de donner des cristaux mixtes en toutes proportions, et les mélanges obtenus par hydrogénation sont extrêmement difficiles à séparer par des cristallisations.

Divers auteurs ont signalé (31 bis) que les acides dihydroabiétiques de pouvoirs rotatoires différents conduisaient, par l'action de l'acide sulfurique, à une lactone isomère $C_{20}H_{32}O_2$, fondant à 130°, et paraissant identique pour tous les cas étudiés. Disposant, pour la première fois d'acides dihydroabiétiques purs, j'ai pensé qu'il serait intéressant d'étudier leur lactonisation ; reprenant la méthode utilisée par mes devanciers, je dissolvais à la température ordinaire 10 g. d'acide dihydroabiétique dans 50 cm³ d'acide sulfurique à 66° Bé, versais la masse fluide obtenue dans la glace, dissolvais la résine formée dans l'éther ; après lavage à l'eau puis à la potasse 0,25 N, je chassais l'éther, puis faisais cristalliser le produit dans l'alcool.

Dans ces conditions, l'acide β -dihydroabiétique de pouvoir rotatoire + 124° me donnait, avec un rendement de 50 o/o la lactone fondant à 130°, de pouvoir rotatoire (α)_j = — 7°, correspondant au corps décrit dans la littérature. L'acide α -dihydroabiétique de pouvoir rotatoire — 10° conduisait à la même lactone, avec un rendement de 5 o/o seulement. Enfin les acides dihydroabiétiques intermédiaires me donnaient, avec des rendements variés, mais inférieurs à 50 o/o, la même lactone que l'acide β .

Il faut donc conclure que c'est l'acide β -dihydroabiétique qui est responsable de la formation de la lactone cristallisée, l'acide α donnant

vraisemblablement aussi une lactone, celle-ci non cristallisée dans les conditions de l'expérience. Les acides dihydroabiétiques intermédiaires donnent la lactone cristallisée mais avec des rendements plus petits que dans le cas de l'acide β , ce qui confirme le fait qu'ils contiennent de l'acide β .

J'ai été étonné de ne pas pouvoir fixer 4 atomes d'hydrogène sur l'acide abiétique en présence de platine d'Adams, comme le faisait Ruzicka en présence de noir de platine ; j'ai pensé que le platine d'Adams n'avait sans doute pas la même activité que le noir de platine, et j'ai effectué une hydrogénation sous pression à 100° , en présence d'un échantillon de noir de platine préparé selon la méthode de Vavon (33) : j'ai, dans ces conditions, fixé péniblement 2 atomes d'hydrogène seulement.

En résumé le platine sous différentes formes ne m'a pas permis de fixer plus de 2 atomes d'hydrogène par molécule d'acide abiétique ; les produits obtenus sont des mélanges de deux acides dihydroabiétiques α et β dont la structure sera examinée dans le dernier chapitre.

2° Hydrogénation en présence de palladium. — Le palladium a été employé sous la forme de charbon palladié à 10 o/o de palladium ; le catalyseur est assez sensible à l'action de l'acide chlorhydrique ; il faut donc en débarrasser soigneusement l'acide abiétique.

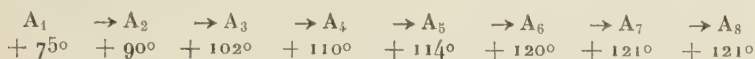
Avec l'acide abiétique fondu, sous 100 kg., l'hydrogénation a lieu dès la température de fusion ; elle procède avec une grande vitesse (1/2 heure suffit), et s'arrête avec une netteté remarquable au stade 2 H. Elle conduit à un produit brut fortement dextrogyre ($+75^\circ$ à $+95^\circ$) qui donne, après quelques cristallisations un produit de constantes

F = 175°	$(\alpha)_f = +123^\circ$	Identique à l'acide dihydroabiétique précédemment décrit (même pouvoir rotatoire, même spectre de R. X, même lactone).
	$(\alpha)_v = +141^\circ$	
	$(\alpha)_s = +242^\circ$	

cristallisé en tablettes carrées, avec un angle tronqué, très caractéristiques ; ces tablettes se réduisent parfois à des triangles isocèles ayant un angle droit.

Ce produit est identique à un acide dihydroabiétique retiré par Fleck et Palkin (34) de l'acide pyroabiétique obtenu par la seule action du charbon palladié à 240° sur l'acide abiétique. Il peut être obtenu par hydrogénation du galipot d'Alep, ou de la colophane d'Alep, fondus sans qu'il soit nécessaire de préparer l'acide abiétique lui-même ; avec la colophane de pin maritime, plus complexe, on obtient un produit tout différent duquel il est facile de retirer l'acide dihydrodextropimarique, peu soluble, caractérisé par son point de fusion très élevé (F = 240°).

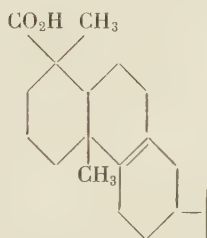
Voici la marche d'une série de cristallisations de l'acide dihydroabiétique (dans l'alcool) :



Ce produit est nettement non saturé ; il fixe le brome en donnant un magma cristallin rebelle à mes tentatives de purification ; je n'ai pu en préparer le nitrosochlorure par aucune des méthodes classiques.

Traité par un atome de soufre, il subit facilement une déshydrogénation sélective, en perdant une molécule d'hydrogène. Le produit obtenu, de pouvoir rotatoire $+ 65^\circ$, est complètement différent de l'acide abiétique dont il est isomère ; il ne donne pas de dérivé maléique quelle que soit la température de l'essai.

En ce qui concerne la constitution de l'acide β -dihydroabiétique, nous verrons dans le dernier chapitre que nous sommes conduits à attribuer à ce produit particulièrement stable une double liaison bitertiaire, en 13-14 (formule XV). L'acide lévogyre ($- 10^\circ$) obtenu à 100° dans les éther-oxydes serait un isomère stéréochimique du précédent.



XV. Acide dihydroabiétique.

Avec l'acide abiétique en solution dans l'éther isopropylique (150 g. d'acide, 250 cm³ de solvant, 5 g. de charbon palladié), l'hydrogénation permet de fixer 4 atomes d'hydrogène par molécule ; à froid la vitesse est presque nulle ; il faut une température de 100° à 110° pour que la réaction soit rapide ; elle demande alors 3 heures environ, permet de fixer 4 H, et conduit à un produit (brut) de pouvoir rotatoire $+ 60^\circ$, qui, après une série de cristallisations, se fixe à $+ 75^\circ$ ($F = 144^\circ$), mais je ne puis affirmer qu'il s'agit d'un produit défini.

Par analogie avec le cas des acides dihydroabiétiques, il est probable que le produit brut est complexe, et constitué par plusieurs acides tétrahydroabiétiques isomères stéréochimiques. Nous étudierons plus loin cette question.

3^e Hydrogénation en présence de nickel Raney. — Dans ces expériences, la quantité de catalyseur a été de 15 g. par molécule. L'hydro-

génération de l'acide fondu nécessite une température assez élevée, de l'ordre de 250° ; la quantité d'hydrogène fixée est 4H ou un peu plus ; le produit obtenu est une huile qui cristallise très mal, d'où je n'ai pu qu'à grand peine retirer avec un rendement très faible une portion cristallisée de pouvoir rotatoire $+ 47^{\circ}$. Je n'ai pas eu plus de succès en hydrogénant l'abiétate acide de sodium ou l'abiétate de méthyle.

Les résultats sont nettement meilleurs en utilisant un solvant ; à 140° , en utilisant 150 cm^3 d'oxyde d'éthyle ou d'oxyde d'isopropyle pour 150 g. d'acide abiétique, je n'ai pu fixer que 3H mais, dès 180° , j'arrivais à fixer 4H.

L'expérience m'a montré qu'il faut employer une quantité de solvant au moins égale à celle indiquée, sinon l'hydrogénation se fait mal. Dans ces conditions, avec 100 à 140 kg. de pression initiale, j'obtenais un produit dextrogyre, cristallisé en aiguilles, dont le pouvoir rotatoire n'évoluait pas sensiblement par cristallisation fractionnée, ce qui semble montrer que l'on obtient un produit sensiblement pur. Ses constantes sont :

$$\begin{aligned} F &= 151^{\circ} \\ (\alpha)_f &= + 17^{\circ} \\ (\alpha)_v &= + 21^{\circ} \\ (\alpha)_i &= + 34^{\circ} \end{aligned}$$

Acidité : équivalent de soude trouvé : $m = 302$, c'est-à-dire masse moléculaire $M = 302$.

Il donne avec un rendement excellent un ester méthylique cristallisé de constantes :

$$\begin{aligned} F &= 95^{\circ} \\ (\alpha)_f &= + 18^{\circ}5 \\ (\alpha)_v &= + 21^{\circ} \\ (\alpha)_i &= + 26^{\circ} \end{aligned}$$

L'acide régénéré de cet ester ne donne pas de lactone.

La présence d'aluminium dans le nickel Raney donne des résinates poisseux très gênants, et il y a intérêt à ce qu'il en reste le moins possible. Jusqu'à 200° l'hydrogénation donne des produits cristallisables, mais au-dessus, elle conduit à une résine fluide incristallisable, dont l'équivalent de soude a atteint 800 dans l'un de mes essais ; il s'est formé des carbures provenant de la décarboxylation de l'acide abiétique ; le gaz carbonique libéré a été réduit par l'hydrogène en méthane, ce qui explique son absence dans l'atmosphère de la bombe, et la consommation d'hydrogène supérieure à 4 H. J'ai d'ailleurs constaté que le nickel ainsi que la plupart des métaux divisés, est un catalyseur de décarboxylation des acides résiniques.

En résumé l'hydrogénation sous pression m'a conduit à quatre produits définis :

1° Un acide β -dihydroabiétique fortement dextrogyre ($+ 124^{\circ}$), obtenu avec l'acide fondu et le charbon palladié ; je l'ai obtenu aussi

avec d'autres catalyseurs (platine d'Adams à 250°, chromite de cuivre à 230°) et il paraît être le produit constant de l'hydrogénation à haute température lorsque la quantité fixée est 2H. Il est caractérisé par la formation d'une lactone cristallisée ($F = 130^\circ$).

2° *Un acide α -dihydroabiétique lévogyre* (-10°), obtenu en présence de platine d'Adams à 100°. Il ne donne pas de lactone.

3° *Un acide tétrahydroabiétique* ($+75^\circ$) peut être encore complexe, obtenu en présence de charbon palladié à 100° ; ce dernier est le catalyseur de choix pour obtenir, au laboratoire, un dérivé saturé correspondant à l'acide abiétique.

4° *Un acide α -tétrahydroabiétique*, obtenu par hydrogénation à 180°, avec le nickel Raney en présence d'un solvant ; ce produit de pouvoir rotatoire $+17^\circ$ est caractérisé par son point de fusion relativement bas (151°) et par son ester méthylique cristallisé ($F = 95^\circ$) ; il me paraît susceptible d'applications industrielles.

Pour tous ces produits, les rendements en produits bruts étaient pratiquement quantitatifs ; les rendements en produits purs étaient de l'ordre de 50 o/o.

Cette étude a confirmé le degré de non-saturation admis pour l'acide abiétique. Les relations de structure entre ces divers acides seront étudiées dans le dernier chapitre.

3° LES RÉACTIONS DE DÉGRADATION DE L'ACIDE ABIÉTIQUE

Deux types de dégradations ont une grande importance pour fixer la constitution de l'acide abiétique : la déshydrogénation et l'oxydation. Nous avons déjà eu l'occasion de citer le rétène, principal produit de déshydrogénation (I), et l'acide de Ruzicka, principal produit d'oxydation (III) de l'acide abiétique ; nous allons maintenant voir de façon détaillée la marche des réactions qui conduisent à ces produits finaux.

A. — *Déshydrogénation de l'acide abiétique.* — Depuis longtemps on avait constaté que la déshydrogénation de l'acide abiétique par le soufre conduit au rétène ; ce carbure est un corps optiquement inactif fondant à 99° , cristallisé en octaèdres apparaissant au microscope sous la forme de losanges ou d'hexagones très caractéristiques ; son spectre de rayons X est décrit dans le tableau III ; il donne un picrate fondant à 124° .

Le rétène est un homologue du phénantrène dont la structure a été établie par dégradation, et confirmée par synthèse (35).

Le rétène a été obtenu avec un meilleur rendement en effectuant la dégradation par le sélénium (Diels et Karstens, 36), mais la façon la plus commode de l'obtenir consiste à chauffer 4 à 5 heures l'acide abiétique, ou les huiles de résine, en présence de charbon palladié

à 360° ; l'huile épaisse obtenue cristallise spontanément ; elle peut aussi être distillée, et le rétène se trouve dans la fraction passant à 280° sous 15 mm.

J'ai pensé que la déshydrogénation de l'acide abiétique par des agents tels que le soufre ou le sélénium procédait par étapes, et j'ai en effet pu isoler la première de ces étapes ; à cet effet, j'ai traité dans une série de ballons des quantités égales (1 mol.) d'acide abiétique par des quantités croissantes (1-2-3-4 atomes) de soufre, à la température de 220° ; la résine du premier ballon cristallisait abondamment dans l'alcool, le second échantillon cristallisait moins bien, les autres ne cristallisaient pas ; le gaz dégagé du premier ballon contenait :

H ₂ S	91 0/0
CO ₂	5 0/0

Les autres ballons laissaient dégager des gaz contenant des quantités croissantes de mercaptan CH₃SH, et de gaz carbonique.

Dans les deux premiers cas, le traitement des cristaux me permettait d'isoler le même acide (avec un rendement de 50 0/0 dans le premier cas) ayant les constantes :

F = 180°	(α) _f = + 56°
	(α) _v = + 63°5

Acidité : équivalent trouvé 300 (calculé pour C₂₀H₂₈O₂ : 300). Cristaux, en forme de triangles et trapèzes isocèles. Ce produit, estérifié par l'action du sulfate diméthylque sur son sel de soude me donnait, avec un rendement excellent (80 0/0 de la théorie) un ester cristallisé :

F = 60°	[α] _f = + 59°
	[α] _v = + 68°

Cet ensemble de caractères m'a permis de l'identifier avec un acide déhydroabiétique décrit par Fleck et Palkin (37), et constituant une partie importante des acides pyroabiétiques, sur lequel je reviendrai plus bas.

Le rendement de 50 0/0 que j'indique a pu être porté à 75 0/0 en réalisant directement la préparation de l'ester : 30 g. d'abiétate de méthyle, de pouvoir rotatoire — 50° préparé avec les précautions que j'ai indiquées plus haut sont traités par 3 g. 2 de soufre à une température qui est portée progressivement de 170° à 220° ; le gaz dégagé contient surtout H₂S (95 0/0), mais pas trace de CO et CO₂ ; la résine molle obtenue, reprise par l'alcool, laisse cristalliser le déhydroabiétate de méthyle pratiquement pur. L'acide déhydroabiétique peut avantageusement être préparé par l'action du soufre sur la colophane de pin d'Alep, mais la colophane de pin maritime, traitée de façon analogue, donne

l'acide déhydroabiétique avec un rendement très faible ; il est indispensable, avec cette matière première, de préparer d'abord l'acide abiétique. Ceci est à rapprocher du fait que la colophane d'Alep se transforme avec une facilité particulière en acide abiétique.

Que penser de la structure de l'acide déhydroabiétique ? Ce corps, possédant trois doubles liaisons, ne décolorant que très lentement le permanganate en solution alcaline à 10/0, il était assez indiqué de supposer, comme l'avait du reste fait Fieser (38), que l'un des noyaux de sa molécule est aromatique. Pour tenter de résoudre ce problème, j'ai traité progressivement le sel de soude (1 mol.) de cet acide par le permanganate à la température ordinaire jusqu'à coloration persistante ; il faut environ une molécule de permanganate pour une d'acide pour arriver à ce résultat ; la solution est alors filtrée, puis acidulée ; l'oxydation des acides précipités est achevée par l'acide nitrique de densité 1,4 à l'ébullition, en présence d'oxyde de vanadium de façon à oxyder éventuellement les chaînes latérales ; cette opération demande environ 48 heures. Par refroidissement on obtient un produit cristallisé, duquel, après recristallisation dans l'alcool aqueux à 60°, j'ai retiré un acide (15 g.) que j'ai pu identifier avec l'acide benzène tricarbonique 1-2-4 ($C_9H_6O_6$).

Point de fusion : $F = 232^\circ$: la littérature donne, pour l'acide trimellitique des points de fusion variant de 215° à 234° , son anhydrisation empêchant d'avoir une fusion à point fixe ; la plupart des polyacides γ sont dans le même cas.

Acidité : l'équivalent d'alcali trouvé est $m = 70,5$, ce qui correspond à la masse moléculaire $M = 211,5$ (M calculée pour $C_9H_6O_6 = 210$).

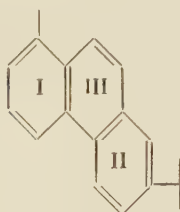
Analyse : 0 g. 1393 donnent 0 g. 0377 H_2O et 0 g. 2632 CO_2 , ce qui correspond à la composition : 0/0 : H, 3,08 ; C, 51,53 ; Calculé pour $C_9H_6O_6$: H, 2,86 ; C, 51,43.

Caractères complémentaires : la sublimation sous vide de son sel d'ammonium donne une amide qui fond à 263° . Späth et Kufner (39) indiquent pour l'acide trimellitique la réaction caractéristique suivante : l'acide est évaporé deux fois avec une solution de NH_3 à 12 0/0 ; le produit obtenu est sublimé deux fois à $300^\circ/12$ mm. ; l'amide monocarboxylique obtenue fond à $264^\circ-266^\circ$.

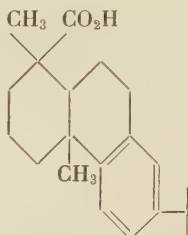
Chauffé à 130° avec de la résorcine et de l'acide sulfurique puis traité par un alcali, il donne une fluorescence intense caractéristique des polyacides ayant deux fonctions en position ortho, particulièrement intense lorsqu'ils sont aromatiques.

L'obtention de ce produit d'oxydation montre que, si l'acide déhydroabiétique possède un noyau aromatique, ce ne peut être que le noyau II, les deux autres noyaux conduiraient en effet respectivement aux acides benzène tricarboniques 1-2-3, et benzène tétracarboniques 1-2-3-4. C'est d'ailleurs le seul noyau dans la formule de l'acide abiétique qui soit susceptible de s'aromatiser sans perte d'un radical carboné. Nous sommes

donc amenés à lui attribuer la formule XVI suivante (formule soupçonnée par Fieser, mais non encore démontrée) :



I. Rétène.



XVI. Acide déhydroabiétique.

Remarquons en passant que, si la combinaison des oxydations permanganique et nitrique est indispensable pour résoudre le problème de structure cherché, il n'en est pas de même si l'on se propose la préparation de l'acide trimellitique. En fait, on pourra préparer avantageusement cet acide en traitant l'acide abiétique par le soufre, puis en soumettant la résine ainsi obtenue à l'oxydation par l'acide nitrique de densité 1,4 à l'ébullition en présence d'oxyde de vanadium ; on fera suivre l'oxydation d'une légère pyrolyse, jusqu'à cessation du dégagement de vapeurs nitreuses, de façon à détruire les composés nitrés ; en reprenant le résidu goudronneux par l'acide nitrique, et laissant cristalliser, on obtient l'acide trimellitique avec un rendement relativement bon (15 o/o de la théorie). L'oxydation nitrique de l'huile de résine et de colophanes mal définies avait déjà fait l'objet de plusieurs études (40), et divers auteurs avaient signalé l'acide trimellitique dans les produits d'oxydation.

J'ai d'ailleurs constaté que l'acide abiétique lui-même, traité par l'acide nitrique, donne un mélange d'acide trimellitique et d'un acide $C_{11}H_{16}O_6$ (acide de Ruzicka) sur lequel je reviendrai ; cela prouve que l'acide nitrique est susceptible de transformer partiellement l'acide abiétique en acide déhydroabiétique ; par contre, si l'oxydation nitrique est précédée d'une oxydation permanganique, l'acide abiétique ne donne pas trace d'acide trimellitique : ceci sera précisé plus loin. De tels phénomènes sont, du reste, fréquents.

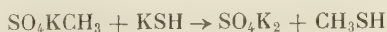
En résumé, j'ai pu isoler le premier stade de la déshydrogénation de l'acide abiétique par le soufre ; il s'agit d'un acide déhydroabiétique, dont j'ai démontré la nature partiellement aromatique. Je n'ai pas trouvé d'exemples, dans la littérature, de déshydrogénations sélectives par le soufre ou le sélénium, dont l'action est utilisée pour aromatiser à fond les molécules ; je crois pourtant qu'il y aurait souvent intérêt, dans l'étude des problèmes de structure, à isoler les termes intermédiaires.

Nous verrons plus loin que cet acide s'identifie parfaitement avec l'un des constituants de l'acide pyroabiétique. Nous étudierons à ce moment

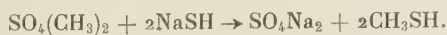
les propriétés de l'acide déhydroabiétique ayant l'une ou l'autre de ces origines.

Note concernant l'analyse des gaz dégagés dans l'action du soufre sur la colophane et les acides résiniques. — Ces gaz sont susceptibles de contenir H_2S ; CH_3SH ; $\text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_3$; CO_2 ; CO ; O_2 ; N_2 ; H_2 ; carbures saturés et non saturés. Ils sont analysés à l'aide d'un appareil d'Orsat contenant les solutions absorbantes classiques : potasse, eau de brome, pyrogallate de potasse, chlorure cuivreux ammoniacal ; je lui ai ajouté un absorbeur contenant une solution légèrement chlorhydrique de chlorure mercurique. L'analyse doit être faite sur un gaz frais car l'hydrogène sulfuré est assez soluble, ce qui fausse complètement les résultats, si le gaz séjourne dans le gazomètre. H_2S et CH_3SH sont tout d'abord absorbés par le chlorure mercurique ; $\text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_3$ et les carbures non saturés sont ensuite absorbés par l'eau de brome ; ces derniers produits se sont toujours formés en très faible quantité au cours de mes expériences. L'analyse est ensuite conduite comme à l'ordinaire, en vue de doser CO_2 , O_2 , CO , H_2 , mais la combustion, sur spirale de platine, des carbures saturés se fait très irrégulièrement, sans doute à cause des produits sulfurés ; en général d'ailleurs cette opération ne présentait ici aucun intérêt, les gaz dégagés étant exclusivement constitués par des produits sulfurés, du gaz carbonique, et accidentellement un peu d'air.

Il reste à déterminer les proportions relatives de SH_2 et CH_3SH ; en vue d'étudier le comportement de divers réactifs vis-à-vis de ces corps, j'en ai préparé un mélange ; la réaction classique :



m'ayant donné un mauvais rendement (20 o/o de mercaptan ; 80 o/o d'hydrogène sulfuré), j'ai essayé l'action du sulfate diméthylique sur le bisulfure de sodium :



Le mélange des réactifs est chauffé doucement en présence d'eau, et il s'en dégage un gaz de densité 1,42 ce qui correspond à la composition : 52 o/o de mercaptan, 48 o/o d'hydrogène sulfuré.

Je n'ai pu trouver une méthode d'absorption sélective des deux constituants de ce mélange ; par exemple, il est intégralement absorbé par le chlorure mercurique acide aussi bien que neutre, par le chlorure de cadmium, par la potasse même diluée. En définitive, la meilleure méthode d'analyse de tels mélanges gazeux consiste à déduire leur composition d'une mesure de densité. Cette composition est facile à déterminer, dans le cas qui nous intéresse, dès que l'on connaît la composition du mélange, en dehors de cette proportion relative de H_2S et CH_3SH , et la densité.

B. — *Oxydation de l'acide abiétique.* — La dégradation oxydante des acides résiniques a fait l'objet de nombreux travaux. Le premier travail sérieux dans ce sens paraît être celui de Josef Schreder (40) publié en 1874. Ce dernier entreprit l'oxydation d'une colophane, dont l'origine n'est pas précisée par l'acide nitrique, d'abord par l'acide étendu, puis par l'acide concentré, enfin par l'acide fumant, l'expérience dura au total 14 jours. Il obtint ainsi plusieurs acides : isophtalique, trimellitique, térébique ; mais le seul qu'il ait nettement caractérisé est l'acide trimellitique, dont nous avons vu qu'il faut chercher l'origine dans l'oxydation de l'acide déhydroabiétique.

En 1908, Schultze (42) trouve le même acide trimellitique dans l'oxydation de l'huile de résine par le mélange acide sulfurique-bioxyde de manganèse.

En 1913, Lévy (43) procède à l'oxydation d'un acide abiétique qui, d'après son mode de préparation paraît être assez pur, mais dont il ne précise pas le pouvoir rotatoire ; il effectue cette oxydation par l'acide nitrique, avec une technique analogue à celle de Schreder. Il obtient un produit ($F = 218^\circ$) qu'il pense être l'acide hexahydrophthalique ; ce produit, mal cristallisé, n'était certainement pas pur, et il faut seulement retenir de ce travail la possibilité d'obtenir un acide hexahydroaromatique par oxydation de l'acide abiétique.

Ruzicka entreprend à son tour l'oxydation d'un acide abiétique impur ($(\alpha)_D = -61^\circ$), mais certainement très voisin du produit auquel nous réservons cette dénomination ; c'est à lui que revient le mérite d'avoir, en 1925, mis en évidence (44) dans les produits d'oxydation de l'acide abiétique par le permanganate, un acide $C_{11}H_{16}O_6$ auquel je donnerai le nom d'acide de Ruzicka. Il utilisait la quantité de permanganate correspondant à 10 atomes d'oxygène par molécule d'acide abiétique, l'oxydation commencée à la température ordinaire étant achevée à 80° . Il reconnut ultérieurement (45) qu'il avait en réalité obtenu un mélange de l'acide $C_{11}H_{16}O_6$, et de son homologue supérieur $C_{12}H_{18}O_6$, dont il réalisa la séparation par estérification partielle. Il indique, pour l'acide $C_{11}H_{16}O_6$, un point de fusion $F = 218^\circ-219^\circ$; ce produit donne un ester monométhylque ($F = 154^\circ-156^\circ$), et un anhydride ($F = 170^\circ-172^\circ$) ; dans les queues de cristallisation de ce dernier existerait un autre anhydride fondant à $98^\circ-100^\circ$.

Presque en même temps Lévy (46), reprenant son travail de 1913, étudie l'oxydation de l'acide abiétique pur par l'acide nitrique ; il sépare du mélange de produits cristallisés obtenus un acide $C_{12}H_{18}O_6$ grâce à l'insolubilité de son sel de calcium, et un acide $C_{11}H_{16}O_6$ grâce à l'insolubilité de son sel de plomb, retrouvant ainsi l'acide de Ruzicka ; remarquons en passant que l'acide $C_{12}H_{18}O_6$ a la même composition centésimale que le prétendu acide hexahydrophthalique décrit dans le premier travail de Lévy.

De mon côté, après avoir montré que l'oxydation de l'acide déhydro-

abiétique par le permanganate, suivie par une oxydation nitrique en présence d'oxyde de vanadium conduisait à l'acide trimellitique, j'applique la même technique à l'acide abiétique. Une molécule d'acide abiétique ($(\alpha) \gamma = -100^\circ$) est mise en solution dans la potasse ; on ajoute, en agitant constamment, et en maintenant la température à 15° - 20° la quantité de permanganate en solution à 4 o/o nécessaire pour obtenir une coloration persistante : il faut ajouter 4 à 5 molécules de ce dernier pour obtenir une coloration persistant une demi-heure. Le bioxyde de manganèse formé est éliminé par filtration ; les acides organiques insolubles sont précipités par l'acide sulfurique, et soumis à une oxydation nitrique, au moyen de l'acide de densité 1,4, à l'ébullition, en présence d'oxyde de vanadium (1 o/o de l'acide abiétique) dont j'ai reconnu l'utilité pour oxyder complètement les chaînes latérales ; cette oxydation dure environ 48 heures, et le sirop obtenu laisse cristalliser un produit en prismes longs (10 g., soit 5 o/o de la théorie).

Ce dernier est recristallisé dans l'acide acétique, puis dans l'eau légèrement alcoolisée ; j'ai reconnu que le produit cristallisé dans l'acide acétique retient une molécule d'acide acétique par molécule ; il est donc nécessaire, pour l'avoir pur, de le faire cristalliser dans l'eau, de laquelle il cristallise anhydre.

Point de fusion : en tube scellé la température de fusion est 228° ; au bloc, on observe un bouillonnement sans fusion vers 230° , et une sublimation vers 280° .

Pouvoir rotatoire : rigoureusement nul.

Analyse : 0 g. 1386 de substance donnent : H_2O , 0 g. 0857 et CO_2 , 0 g. 2739, ce qui correspond à la composition : o/o : H, 6,8 ; C, 53,9. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$: H, 6,56 ; C, 54,1.

Acidité : l'acidité est déterminée dans l'alcool à 95° , en présence de thymol-phtaléine, conditions essentielles pour avoir un virage net ; l'équivalent de soude trouvé dans ces conditions est $m = 82$ (calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$: $m = 81,3$).

L'acide ainsi isolé est donc identique à l'acide de Ruzicka ; son point de fusion est plus élevé, vraisemblablement parce qu'il est plus pur ; la présence d'oxyde de vanadium a en effet permis d'oxyder l'homologue supérieur qui, dans les produits de Ruzicka et Lévy constituait une impureté difficile à éliminer.

Par la suite, j'ai essayé l'oxydation directe de l'acide abiétique par l'acide nitrique, en présence d'oxyde de vanadium ; pour une molécule d'acide abiétique j'obtenais 10 g. de produit cristallisé ; recristallisé dans l'acide acétique ce produit se séparait nettement en deux fractions :

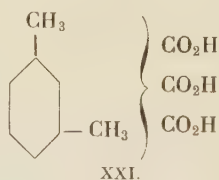
1° 3 g. d'une partie peu soluble, cristallisant en prismes présentant le phénomène de la fusion à 230° , et de la sublimation à 280° sur le bloc, ayant pour équivalent d'alcali $m = 81$, et qui n'est autre que l'acide de Ruzicka.

2° 6 g. d'une partie plus soluble, cristallisant après évaporation par-

tielle du solvant, fondant à 232° , dont l'équivalent d'alcali est $m = 70,7$, dont l'amide fond à 260° , ce qui l'identifie avec l'acide trimellitique ; cet acide provient de l'oxydation de l'acide déhydroabiétique dont la formation s'explique par la déshydrogénation d'une partie de l'acide abiétique mis en œuvre.

PRÉPARATION DE L'ACIDE DE RUZICKA. — On peut l'obtenir, ainsi que je l'ai indiqué, en soumettant l'acide abiétique à une oxydation permanganique à froid, puis nitrique à chaud ; pour éviter de manipuler de grosses quantités de liquide, l'oxydation permanganique peut être effectuée en projetant peu à peu le permanganate pulvérisé dans une suspension d'acide abiétique dans l'eau, une bonne agitation étant évidemment nécessaire ; j'ai constaté qu'il est aussi possible de l'obtenir en soumettant à l'oxydation nitrique l'acide maléopimarique, ou, mieux encore l'acide pimaroquinonique qui ne donnent pas d'acide trimellitique ; dans les meilleures conditions les rendements atteignent 15 g. pour une molécule d'acide abiétique, c'est-à-dire 7 o/o de la théorie.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET STRUCTURE DE L'ACIDE DE RUZICKA. — Le triacide aliphatique à 11 atomes de carbone aurait pour formule $C_{11}H_{18}O_6$; l'acide de Ruzicka, n'ayant que 16 atomes d'hydrogène est vraisemblablement cyclique ; Ruzicka a d'ailleurs montré que la déshydrogénation de ce corps par le sélénium conduit au métaxylène (46) ; il convient donc de lui attribuer la constitution d'un acide hexahydro-aromatique, possédant deux groupes méthyle en position méta (formule XXI).



Cependant, il arrive que la déshydrogénation au sélénium, appliquée aux polyacides provoque l'hydrogénation simultanée des groupes acide CO_2H en groupes méthyle CH_3 (47) ; d'autre part, même en admettant que les groupes méthyle du métaxylène correspondent à ceux qui existent dans la molécule initiale, cette méthode ne donne aucun renseignement sur la position des fonctions acide. J'ai donc pensé qu'il convenait d'essayer des méthodes plus douces, et en particulier l'action du charbon palladié ; j'ai donc étudié l'action, sur l'acide de Ruzicka, du charbon palladié à une température convenable, et à titre de comparaison, l'action de la chaleur seule.

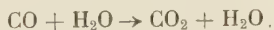
a) ACTION DE LA CHALEUR SEULE. — Chauffé au-dessus de son point de fusion, vers 250° par exemple, le produit perd de l'eau (1 molécule) et donne un anhydride. Cet anhydride est insoluble dans l'éther et le benzène ; il peut être recristallisé dans l'acétate d'éthyle, ou même l'alcool absolu avec lequel il ne se combine pas rapidement.

Point de fusion : $F = 177^{\circ}$ (au bloc) ; $F = 175^{\circ}$ (au tube capillaire).

Acidité : le titrage alcalimétrique de ce produit est des plus délicats ; en effet, ainsi que je l'ai constaté, une ébullition de 15 minutes avec un excès de potasse normale ne provoque pas l'ouverture de l'anhydride ; la méthode habituelle de dosage en retour des anhydrides ne peut donc pas s'appliquer sans précautions spéciales : j'ai obtenu des résultats constants en laissant le produit pendant 48 heures en contact avec de la potasse N/10 à la température ordinaire, et en effectuant ensuite le titrage en retour en présence d'alcool pour diminuer l'hydrolyse ; le résultat trouvé est alors $m = 74,5$ (calculé pour $C_{11}H_{14}O_5$: $m = 75,3$). Ce traitement prolongé par la potasse diluée régénère l'acide de Ruzicka avec ses constantes habituelles. L'anhydride ainsi obtenu est évidemment à rapprocher de l'anhydride obtenu par Ruzicka en traitant son acide par le chlorure d'acétyle, anhydride pour lequel il indique le point de fusion $F = 170^{\circ}-172^{\circ}$. L'action de températures plus élevées sera étudiée dans le paragraphe suivant.

b) ACTION DU CHARBON PALLADIÉ. — 15 g. (6/100 de molécule) d'acide de Ruzicka sont traités par 5 g. de charbon palladié dans un ballon chauffé par un bain métallique ; il faut atteindre 340° pour qu'une action notable se produise ; il se dégage alors 3 litres d'un gaz de composition : CO_2 , 20 o/o ; CO , 45 o/o ; H_2 , 30 o/o, et il distille une huile épaisse qui se prend en quelques heures en une masse cristalline.

La décarboxylation d'un acide entraîne, soit la formation d'un carbure saturé (perte de CO_2), soit celle d'un carbure éthylénique (perte de $CO + H_2O$), comme cela a été développé par divers auteurs, et en particulier par Vassiliev dans le cas des acides résiniques (49) ; à la température de la réaction, et en présence d'un catalyseur tel que le palladium, l'oxyde de carbone peut disparaître par le jeu de la réaction suivante :



En ce qui concerne l'acide de Ruzicka, son chauffage à 360° sans catalyseur, donne exclusivement de l'oxyde de carbone ; j'ai dès lors pensé que le gaz carbonique observé dans le traitement au charbon palladié n'est pas un produit normal de la décarboxylation, et s'est formé aux dépens de l'oxyde de carbone. Il est donc légitime d'évaluer les produits gazeux obtenus en CO et H_2 ; pour une molécule de produit initial, cela représente :

CO	32 litres
H_2	5 litres.

La quantité d'hydrogène est donc très faible par rapport à celle d'oxyde de carbone ; il est donc vraisemblable que le charbon palladié n'a pas eu d'action déshydrogénante sur les parties de la molécule autres que la fonction acide ; l'acide de Ruzicka a donc perdu approximativement, par molécule $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, et le produit obtenu aurait pour formule $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$.

J'ai pensé que l'action de la chaleur sans catalyseur conduirait au même résultat : j'ai chauffé progressivement 10 g. de l'acide de Ruzicka jusqu'à 360° , température à laquelle il distille un produit qui cristallise, et se dégage un gaz qui s'est trouvé être de l'oxyde de carbone presque pur. Le produit cristallisé est purifié par recristallisation dans l'acide acétique, puis l'eau alcoolisée : il est identique au produit obtenu par l'action du charbon palladié (même point de fusion, même indice d'acide, même diagramme de rayons X ; voici ses caractéristiques :

Point de fusion $F = 182^\circ$ (au tube capillaire).

Cristaux en forme de pyramides aplaties qui, suivant l'orientation apparaissent sous l'aspect de carrés ou de losanges ; leur diagramme de rayons X est très caractéristique, et diffère profondément de celui de l'anhydride décrit plus haut.

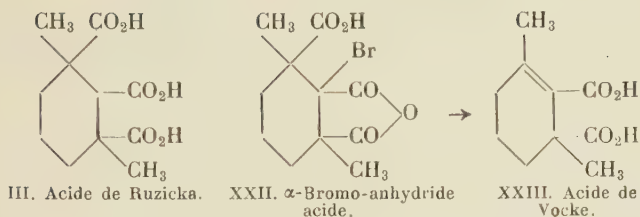
Acidité : Ce corps est un véritable acide ; il donne les mêmes résultats par titrage direct, et par titrage en retour, même en prolongeant l'action de la potasse pendant plusieurs jours ; l'équivalent d'acide trouvé est $m = 97$ (calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$: $m = 99$).

Analyse : 20 mg. 51 de substance donnent 13 mg. 59 H_2O et 45 mg. 20 CO_2 , ce qui correspond à la composition : o/o : C, 60,14 ; H, 7,52. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$: C, 60,60 ; H, 7,07.

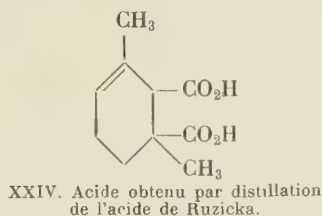
En résumé, chauffé à 250° , l'acide de Ruzicka donne un anhydride $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Chauffé à 350° , ce dernier perd CO en donnant un diacide de formule $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$, lequel est vraisemblablement un acide cyclique possédant une double liaison.

Ce corps est isomère d'un acide isolé par Vocke (50) en traitant l'acide de Ruzicka par le brome et le phosphore rouge, puis en soumettant l' α -bromoanhydride-acide obtenu à l'action de la potasse ; les formules suivantes XXII et XXIII sont proposées par Vocke pour expliquer la dégradation de l'acide de Ruzicka ainsi réalisée. L'acide de Vocke (XXIII) a sensiblement le même point de fusion ($F = 183^\circ$) que le produit que j'ai obtenu, mais je n'ai pu réaliser sur mon produit aucune des réactions indiquées par Vocke, et en particulier je n'ai pu réussir à le transformer en lactone ; je pense donc que ce corps est différent de l'acide de Vocke ; la formule la plus vraisemblable est la formule XXIV, mais le manque de matière ne m'a pas permis de contrôler celle-ci. Je pense reprendre ultérieurement cette question.

La synthèse de l'acide XXIII a été réalisée par Rydon en 1937 (51) ; le produit obtenu a sensiblement le même point de fusion que l'acide de Vocke, et le mélange fond au même point ; au cours de sa synthèse, il



obtient en même temps que l'acide XXIII une lactone qui fond sensiblement au même point que celle de l'acide de Vocke ; malheureusement la parenté de cette lactone avec l'acide XXIII n'est pas établie directement. La synthèse de Rydon confère à la formule attribuée par Ruzicka à son acide $C_{11}H_{16}O_6$ une très grande probabilité.



ÉTUDE DES AUTRES PRODUITS D'OXYDATION DE L'ACIDE ABIÉTIQUE. — Nous nous sommes longuement intéressés à l'acide de Ruzicka qui résulte d'une oxydation à mort de l'acide abiétique : ce corps est très important pour établir la structure du noyau I, mais les autres produits de dégradation peuvent donner des renseignements sur la structure du reste de la molécule, en particulier sur la position des doubles liaisons. Nous allons examiner les plus importants.

Lévy (51 bis) a montré que le permanganate dilué, agissant sur l'acide abiétique donne un acide tétraoxyabiétique ($F = 246^{\circ}-247^{\circ}$) ; ce produit est extrêmement sensible à l'action du permanganate, et en employant un excès de réactif, on ne l'observe pas.

Ruzicka d'abord, Fieser ensuite (52) ont signalé qu'une oxydation plus profonde de l'acide abiétique par le permanganate donne de l'acide isobutyrique, celui-ci parfaitement identifié grâce à son anilide ; d'après les chiffres indiqués par Fieser, le rendement en acide isobutyrique est de 2 o/o de la théorie. Rouin (52 bis) a montré qu'une telle oxydation fournit également de l'acétone.

Oxydant l'acide abiétique par le permanganate à 4 o/o, à raison de 5 mol. de permanganate pour une molécule d'acide abiétique (7,5 atomes d'oxygène actif), j'ai obtenu :

17/100 de molécule d'acides entraînés par la vapeur d'eau, englobant notamment l'acide isobutyrique, qui n'intervient que pour une partie dans ce résultat.

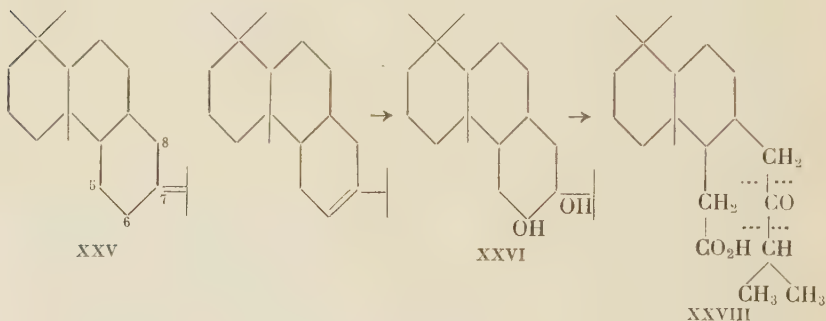
6/100 de molécule d'acétone ; ce corps a été dosé grâce à son oxydation en iodoforme par l'hypoiodite ; j'ai vérifié qu'il n'était pas accompagné d'aldéhydes.

Ruzicka avait également caractérisé l'acide isobutyrique dans les produits de l'ozonolyse de l'acide abiétique ; pour ma part, j'ai trouvé, dans les produits d'ozonolyse correspondant à une molécule d'acide abiétique :

8/100 de molécule d'acides entraînables par la vapeur d'eau.
7/100 de molécule d'acétone.

Les résultats sont donc comparables à ceux de l'oxydation permanganique.

Le rendement en acétone est insuffisant pour conclure à l'existence, dans la formule de l'acide abiétique, d'une double liaison juxta-nucléaire (formule XXV) ; une telle double liaison n'expliquerait d'ailleurs pas la formation d'acide isobutyrique par oxydation. Il convient d'envisager l'existence, dans l'acide abiétique d'une double liaison 6-7 ou 7-8 ; le choix de la double liaison 6-7 sera justifié dans le dernier chapitre ; dès lors le mécanisme de la formation simultanée d'acide isobutyrique et d'acétone est indiqué par les formules XXVI et XXVIII ; la cétone XXVIII est susceptible de donner, par oxydation, soit l'acide isobutyrique, soit l'acétone.



Revenons maintenant au cas de l'acide lévopimarique ; pour éclaircir sa constitution, il suffirait évidemment de fixer la place de la double liaison d'une de ses combinaisons diéniques. Cette double liaison n'occupe pas les positions 6-7 ou 7-8 car l'oxydation permanganique, ou l'ozonolyse de ces combinaisons ne donne ni acide isobutyrique, ni acétone ; Fieser (52) a constaté que l'oxydation permanganique de l'acide maléopimarique ne donne pas d'acide isobutyrique ; j'ai moi-même constaté que l'ozonolyse de l'acide pimaroquinonique ne donne ni acétone, ni acides entraînables à la vapeur d'eau. Nous verrons le parti que nous pourrons tirer de ces résultats négatifs dans le dernier chapitre.

CHAPITRE III

LES ACIDES PYROABIÉTIQUES

L'acide abiétique, considéré longtemps comme le terme ultime de l'isomérisation d'un grand nombre d'acides résiniques n'a cependant pas épuisé toutes les possibilités d'évolution de ces acides résiniques : porté à 250°, il subit en effet une transformation mise en évidence par la variation de son pouvoir rotatoire. La transformation est d'ailleurs compliquée par la formation simultanée d'huiles de résine provenant de réactions de décarboxylation.

Ces produits acides de pyrogénéation avaient été obtenus depuis longtemps ; dès 1890, Bishoff et Nastvogel (53) en distillant une colophane ⁽³⁾ obtiennent un produit dextrogyre, $(\alpha)_D = + 63^\circ$, qu'ils appellent anhydride isosylvique. En 1906, Klason et Kohler (54) obtiennent, en distillant sous vide la résine des sapins de Stockholm un produit dextrogyre, $(\alpha)_D = + 28^\circ$, d'où ils retirent un acide α -colophanique $(\alpha)_D = - 50^\circ$ lévogyre, et un acide β -colophanique dextrogyre. En 1917 Schulz retire de l'huile de résine un acide dextrogyre qu'il dénomme oléosylvique (55) ; il signale que Kelbe (56), Tschirch et Wolff (57), l'ont déjà étudié. Plus récemment, Ruzicka et ses collaborateurs, en distillant une colophane préalablement pyrogénée observent une variation de son pouvoir rotatoire dans le sens dextrogyre (58).

Étude de la pyrogénéation de l'acide abiétique et des colophanes.

— Entre tous ces produits, obtenus par des traitements thermiques variés de colophanes de provenances très diverses, il y avait vraisemblablement une parenté, mais il restait à montrer que les acides obtenus étaient des produits de transformation de l'acide abiétique, et par conséquent les mêmes dans tous les cas. Cette étape fut franchie de 1926 à 1928. Rouin, en 1926 montra que l'acide abiétique conduit, par un chauffage à 250°, et surtout par une distillation sous 20 mm. (cette distillation demande un chauffage à plus de 300° puisque la température de distillation est de 280°) à un produit dextrogyre (59). Le produit le plus dextrogyre qu'il ait obtenu avait, comme pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = + 58^\circ$; il lui donna le nom d'acide pyroabiétique.
 $[\alpha]_D = + 65^\circ$

Dupont et Dubourg (60) pensent que l'acide pyroabiétique est un isomère de l'acide abiétique, et montrent son identité avec le produit

dextrogyre extrait de l'huile de résine de pin maritime, et avec le produit obtenu par pyrogénéation de la colophane de pin d'Alep.

Dès lors, tous les produits dextrogyres obtenus par des traitements thermiques variés des colophanes, et signalés par les divers auteurs précités, paraissent contenir le même acide pyroabiétique, isomère de l'acide abiétique.

Il semble bien établi que la pyrogénéation de l'acide abiétique, et des acides du groupe abiétique, conduit régulièrement à cet acide pyroabiétique, mais, en 1929, Fonrobert et Gréth (61) retirent de l'acide pyroabiétique préparé à partir de la colophane de pin maritime :

1° un acide lévopyroabiétique ($(\alpha)_D = -15^\circ$) ;

2° un acide dextropyroabiétique ($(\alpha)_D = +37^\circ$).

Fanica (62) trouve à son tour des acides dextropyroabiétiques (α -pyro) et lévopyroabiétiques (β -pyro), en partant de la colophane de pin d'Alep.

Étude des acides lévopyroabiétique et dextropyroabiétique. —

Je me suis donc, au début de mon étude, trouvé en présence d'un certain nombre de produits dénommés acides pyroabiétiques ; j'ai cherché à les reproduire en chauffant l'acide abiétique, soit seul, soit en présence de catalyseurs variés ; la colophane de pin d'Alep, qui se transforme en acide abiétique avec une facilité sur laquelle j'ai insisté, peut pratiquement, pour ces études, être substituée à l'acide abiétique ; la température choisie pour mes essais a été 240° ; plus bas, la transformation est très lente, plus haut la décarboxylation prend une grosse importance. Mes expériences ont consisté à prolonger le traitement de la colophane jusqu'à ce que son pouvoir rotatoire demeure sensiblement constant ; dans quelques cas la résine obtenue cristallisait spontanément dans l'alcool ; mais, en général, j'étais obligé, pour obtenir un produit cristallisé, de la distiller sous 15 mm. et de faire cristalliser la fraction passant entre 250° et 280° . Au cours d'une telle distillation, la transformation se poursuit, lorsqu'elle n'avait pas été complète ; par contre un produit arrivé au terme de son évolution distille sans altération, ainsi que je m'en suis assuré ; cette remarque explique les résultats extrêmement variables obtenus par les différents auteurs qui n'ont généralement pas attaché une grosse importance au nombre et à la durée des distillations, ainsi qu'à la température à laquelle le chauffage et la distillation sont conduits : cette température a une influence énorme sur la vitesse de transformation.

J'ai d'abord étudié l'action de la chaleur seule : à 240° l'évolution est très lente et demande plusieurs centaines d'heures ; j'ai ensuite essayé l'effet catalytique d'un certain nombre de corps :

1° *des acides* : acides phosphorique, benzène-sulfonique, chlorhydrique (sous forme de NH_4Cl qui se décompose en $\text{NH}_3 + \text{HCl}$), trichloracétique, oxalique ;

2° *des produits adsorbants* : me basant sur la remarque que les produits adsorbants sont, pour les terpènes, des catalyseurs d'isomérisation et de polymérisation, je pensais qu'ils auraient de même une action intéressante sur l'acide abiétique.

Enfin je crois bon de signaler que mes expériences ont été faites dans du pyrex, car les chaudières en cuivre souvent employées provoquent une décarboxylation importante de la colophane.

Le tableau suivant résume les résultats ainsi obtenus à 240°.

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

1° Les acides forts provoquent la décarboxylation complète de l'acide abiétique. C'est le cas de l'acide phosphorique, agent de décarboxylation très intéressant. L'acide oxalique, acide relativement faible n'a pas d'action catalytique notable ; mais l'acide trichloracétique beaucoup plus fort catalyse d'une façon très nette la transformation de l'acide abiétique en acide pyroabiétique.

2° Les gaz dégagés sont constitués, au début, par du gaz carbonique presque pur ; au cours de la réaction, il se forme des proportions d'oxyde de carbone croissantes. Le gaz total renferme environ : CO₂, 50 o/o ; CO, 40 o/o. La composition des gaz dégagés varie assez peu suivant le catalyseur utilisé.

Le dégagement de gaz correspond sensiblement à une molécule dans le cas où le catalyseur expérimenté provoque la décarboxylation ; c'est

Agent utilisé	Temps nécessaire pour obtenir un pouvoir rotatoire		Pouvoirs rotatoires			Volume de gaz dégagé pour 1 mol.	Teneurs des huiles en carbures		
	nul	limite	limite	des huiles	de l'acide extrait		saturés	éthyléniques	aromatiques
Chaleur seule .	100 h.	300 h.	+ 50°	+ 72°	+ 43°	7 litres			
Ac. phosphorique (5 g. par mol.) . . .	1 h.	1 h.	0	0	décarboxylation complète	22 »	20 o/o	40 o/o	40 o/o
Chlor. d'ammonium (5 g. par mol.) . . .	20 h.	20 h.	0	0		20 »			
Ac. benzène-sulfonique (5 g. par mol.) . . .	3 h.	10 h.	+ 13°	+ 10°	id.	15 »			
Ac. trichloracétique (5 g. par mol.)	20 h.	80 h.	+ 30°	+ 20°	+ 50°	6 »	30 o/o	55 o/o	15 o/o
Ac. oxalique (5 g. par mol.)	70 h.	200 h.	+ 45°	+ 20°	+ 50°	5 »			
Charbon actif (5 g. par mol.)	25 h.	100 h.	+ 44°	+ 39°	+ 52°	1,5 »	50 o/o	30 o/o	20 o/o
Alumine (5 g. par mol.)	20 h.	80 h.	+ 60°	+ 92°	+ 50°	5 »	30 o/o	20 o/o	50 o/o
Argile activée (5 g. par mol.)	10 h.	25 h.	+ 17°	+ 10°	+ 55°	7 »	40 o/o	40 o/o	20 o/o

le cas de l'acide phosphorique, du chlorure d'ammonium. Dans les autres cas, son importance varie beaucoup avec la température. En même temps que se dégagent CO_2 et CO , il distille de l'eau ; cette eau accompagne l'oxyde de carbone ; nous avons d'ailleurs indiqué plus haut que la décarboxylation d'un acide se fait, soit avec départ de CO_2 et formation d'un carbure saturé, soit avec départ de $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ et formation d'un carbure éthylénique.

3° Le charbon actif et l'alumine sont des agents intéressants, mais leur action catalytique est loin d'être comparable à celle d'argiles spéciales, activées par chauffage à 200° dans un courant d'hydrogène (63).

4° Les produits solides extraits ont des pouvoirs rotatoires très voisins, + 50° environ, mais les huiles ont des pouvoirs rotatoires extrêmement différents, et sont certainement très complexes.

5° Les rendements, à part les cas où la décarboxylation est complète, atteignent 70 o/o en acides bruts, et 30 o/o en acides cristallisés, les huiles formant environ 20 o/o du produit final.

J'ai constaté que tous ces acides pyroabiétiques, obtenus dans des conditions différentes ont des propriétés à peu près identiques :

Pouvoirs rotatoires voisins (+ 50°).

Dispersions rotatoires égales $\alpha_D/\alpha_J = 1,10$; $\alpha_1/\alpha_J = 1,90$.

Points de fusion voisins, 178° à 182° .

Spectres de Rayons X identiques (voir la table des spectres) (tableau V).

Equivalents de soude : 300.

Il faut donc les considérer comme identiques à l'acide pyroabiétique obtenu initialement par MM. Dupont et Rouin en soumettant l'acide abiétique à l'action de la chaleur.

Que penser des acides pyroabiétiques de pouvoir rotatoire inférieur à 50° , et en particulier des acides lévopyroabiétiques décrits dans la littérature ? L'hypothèse la plus vraisemblable est que ce sont des produits incomplètement transformés contenant encore de l'acide abiétique. J'ai montré la présence d'acide abiétique dans les acides lévopyroabiétiques de Fanica (obtenus en chauffant 100 heures la colophane d'Alep à 230°) en les traitant par l'anhydride maléique à 180° : l'acide pyroabiétique ne se combine pas à l'anhydride maléique ; l'acide abiétique s'y combine en donnant un produit dont il a été longuement question ; la séparation de l'acide maléoabiétique et des acides résiniques s'effectue de la façon suivante : le produit de la réaction est dissous dans la soude, puis additionné par petites portions d'une solution d'acide borique, contenant un poids d'acide borique égal à celui de l'acide résinique traité ; l'acide borique, acide faible ne précipite que les acides résiniques non combinés à l'anhydride maléique ; l'acide maléopimarique est ensuite précipité par l'acide chlorhydrique, et recristallisé dans l'acide acétique : en appliquant ce mode opératoire à 110 g. d'un acide lévopyroabiétique de pouvoir rotatoire — 33° , j'ai recueilli 40 g. d'un produit

de pouvoir rotatoire + 36°, donc nettement pyroabiétique, et 78 g. de combinaison maléoabiétique.

J'ai vérifié également, dans un certain nombre de cas, que la colophane de pin maritime conduit au même acide pyroabiétique ; mais les rendements sont moins bons qu'avec la colophane de pin d'Alep, ou l'acide abiétique ; c'est ainsi, par exemple que la colophane de pin maritime, traitée par l'argile de Houdan, donne un acide pyroabiétique de pouvoir rotatoire + 55° avec un rendement de 10 o/o en produit purifié, tandis que le rendement atteint 30 o/o avec la colophane de pin d'Alep.

Les acides lévopyroabiétiques de Fonrobert et Greth, obtenus à partir de la colophane de pin maritime, sont aussi certainement des produits incomplètement transformés ; d'ailleurs ces auteurs n'ont pas cherché à prolonger l'action de la chaleur jusqu'à obtenir un produit de pouvoir rotatoire constant.

Je réserverai le nom d'acide pyroabiétique aux produits ayant un pouvoir rotatoire d'au moins + 50° ; l'acide pyroabiétique type dont je me suis servi par la suite était obtenu en chauffant la colophane d'Alep pendant 5 à 6 jours en présence de noir de carboraffin .

Les acides lévopyroabiétiques contiennent, ainsi que je viens de le montrer, de l'acide pyroabiétique, et de l'acide abiétique ; le fait que divers auteurs aient pu les considérer comme des produits définis, et les obtenir comme termes ultimes de cristallisations fractionnées, m'a conduit à penser qu'ils pouvaient être des combinaisons moléculaires d'acide abiétique et d'acide pyroabiétique ; en vue d'étudier cette éventualité, j'ai réalisé :

1° une gamme d'acides pyroabiétiques incomplets, obtenus en chauffant des échantillons d'acide abiétique pendant des temps variables en présence de charbon actif ;

2° une gamme de cristaux mixtes d'acides abiétique et pyroabiétique, obtenus en faisant cristalliser des solutions alcooliques contenant des proportions variables de ces deux corps.

J'ai soumis ces produits aux études suivantes :

A. — ÉTUDE DES POUVOIRS ROTATOIRES DE LEURS SOLUTIONS DANS DIVERS SOLVANTS. — Cette étude a été faite par la méthode de Darmais dont j'ai rappelé le principe à la page 30. Remarquons qu'il peut fort bien arriver que les corps A et B ne donnent pas de combinaison en solution, et donnent pourtant des combinaisons cristallisées, cas que je ne manquerai pas d'examiner. Les mélanges d'acides abiétique et pyroabiétique obéissent parfaitement à la loi de Biot, et ne donnent donc pas de combinaison en solution. D'autre part la détermination des proportions des deux acides $p/p + q$ et $q/p + q$ pour un certain nombre d'acides pyroabiétiques incomplets, en solution dans le tétrachlorure de carbone, m'a donné les résultats suivants (tableau ci-joint). La constance des rapports pour les longueurs d'onde utilisées est remarquable ; d'autres sol-

vants, en particulier l'alcool, m'ont donné des résultats analogues ; la conclusion qui s'en dégage est donc que les acides pyroabiétiques incomplets sont constitués par des mélanges d'acides abiétique et pyroabiétique.

Acide A	$(\alpha)_r = -54^\circ$	Acide B	$(\alpha)_r = +55^\circ b$
(abiétique) :	$(\alpha)_j = -62^\circ 7$	(pyroabiétique) ;	$(\alpha)_j = +66^\circ 1$
$(\alpha)_j = -99^\circ$	$(\alpha)_v = -72^\circ$	$(\alpha)_j = +60^\circ$	$(\alpha)_v = +75^\circ 5$
(dans l'alcool)	$(\alpha)_i = -134^\circ$	(dans l'alcool)	$(\alpha)_i = +129^\circ$
	(dans CCl_4)		(dans CCl_4)

<i>Pouvoirs rotatoires (mesurés dans CCl_4)</i>	$\frac{(\alpha)_B - (\alpha)_M}{(\alpha)_B - (\alpha)_A} = \frac{p}{p+q}$	$\frac{(\alpha)_M - (\alpha)_A}{(\alpha)_B - (\alpha)_A} = \frac{q}{p+q}$
---	---	---

Acide incomplet n° 1 (chauffage 2 heures) $(\alpha)_j = -58^\circ$ (dans l'alcool) :

$(\alpha)_R = 30^\circ$	78,2	21,8
$(\alpha)_J = 34^\circ 4$	78	22
$(\alpha)_V = 39^\circ 7$	78,2	21,8
$(\alpha)_I = 77^\circ$	78,3	21,7

Acide incomplet n° 2 (chauffage 12 heures) $(\alpha)_j = -26^\circ$ (dans l'alcool) :

$(\alpha)_R = -10^\circ 3$	60	40
$(\alpha)_J = -12^\circ 3$	60,7	39,3
$(\alpha)_V = -14^\circ 6$	61	39
$(\alpha)_I = -30^\circ 6$	60,5	39,5

Acide incomplet n° 3 (chauffage 30 heures) $(\alpha)_j = -10^\circ$ (dans l'alcool) :

$(\alpha)_R = +4^\circ 55$	46,5	53,5
$(\alpha)_J = +6^\circ 35$	46,4	53,6
$(\alpha)_V = +6^\circ 40$	46,7	53,2
$(\alpha)_I = +5^\circ 15$	47	53

Acide incomplet n° 4 (chauffage 50 heures) $(\alpha)_j = +5^\circ 6$ (dans l'alcool) :

$(\alpha)_R = +17^\circ 1$	35	65
$(\alpha)_J = +20^\circ 3$	35,4	64,6
$(\alpha)_V = +22^\circ 7$	35,8	64,2
$(\alpha)_I = +34^\circ$	36	64

Acide incomplet n° 5 (chauffage 100 heures) $(\alpha)_j = +40^\circ$ (dans l'alcool) :

$(\alpha)_R = +37^\circ 3$	16,6	83,4
$(\alpha)_J = +45^\circ 2$	16,3	83,7
$(\alpha)_V = +51^\circ 2$	16,4	83,6
$(\alpha)_I = +86^\circ 4$	16,3	83,7

B. — ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES CRISTAUX MIXTES. — Pour voir s'il existe cependant des combinaisons cristallisées, j'ai effectué quelques études sur les cristaux mixtes :

a) *Étude aux rayons X.* — L'identité des spectres des deux séries de produits est parfaite ; dans chaque série, on passe progressivement de la forme abiétique à la forme pyroabiétique ; la transition s'accomplit pour les produits de pouvoirs rotatoires compris entre -70° et -40° .

b) *Points de fusion.* — Dans la série des cristaux mixtes, le point de fusion s'élève progressivement, et régulièrement, sans qu'apparaissent ni maxima, ni minima intermédiaires (voir tableau ci-après).

c) *Solubilités.* — La gamme de cristaux mixtes que j'ai préparée comprenait 6 échantillons, dont les pouvoirs rotatoires s'échelonnaient de -100° à $+40^{\circ}$ j'ai prélevé 15 g. de chaque échantillon, pour en faire 100 cm³ de solution alcoolique ; les fioles contenant ces solutions ont été placées pendant un mois dans une cave à température constante ($16^{\circ}5$), et agitées fréquemment : la partie liquide a alors été titrée à la potasse alcoolique, la partie cristallisée a été essorée, et j'en ai déterminé le pouvoir rotatoire et le point de fusion. Les résultats, consignés dans le tableau ci-après, appellent les remarques suivantes :

1° les cristallisations font toujours évoluer les cristaux mixtes du côté des pouvoirs rotatoires négatifs ;

2° aucune variation notable de solubilité des cristaux mixtes n'apparaît ; à peine note-t-on un léger maximum de solubilité pour les cristaux mixtes correspondant aux mélanges en proportions égales des

<i>Pouvoirs rotatoires des divers échantillons de cristaux mixtes</i>	<i>Pouvoirs rotatoires des cristaux obtenus par recristallisation</i>	<i>Titre des solutions saturées préparées avec les cristaux mixtes à 16° en mol.-litre</i>	<i>Points de fusion des cristaux mixtes</i>
N° 1 (α) _f = - 99° (α) _v = - 113°	(α) _f = - 100° (α) _v = - 116°	0,300	172°
N° 2 (α) _f = - 81° (α) _v = - 93°3	(α) _f = - 85° (α) _v = - 101°	0,325	174°
N° 3 (α) _f = - 62°5 (α) _v = - 72°	(α) _f = - 68° (α) _v = - 80°5	0,350	176°
N° 4 (α) _f = - 44°1 (α) _v = - 50°5	(α) _f = - 45° (α) _v = - 53°5	0,360	178°
N° 5 (α) _f = - 26°1 (α) _v = - 30°	(α) _f = - 28°1 (α) _v = - 34°	0,360	180°
N° 6 (α) _f = - 8°4 (α) _v = - 9°25	(α) _f = - 13° (α) _v = - 16°3	0,350	183°
N° 7 (α) _f = + 10°4 (α) _v = + 12°1	(α) _f = + 6°5 (α) _v = + 7°5	0,340	184°
N° 8 (α) _f = + 37°8 (α) _v = + 42°8	(α) _f = + 32°5 (α) _v = + 36°5	0,330	185°

deux acides. La courbe de solubilité n'indique nullement la formation d'une combinaison.

Il faut donc conclure que les acides abiétique et pyroabiétique donnent des cristaux mixtes en toutes proportions ; les acides pyroabiétiques de pouvoirs rotatoires inférieurs à $+ 50^\circ$ ne sauraient donc correspondre à des associations moléculaires avec l'acide abiétique : ce sont simplement des produits incomplètement transformés.

L'acide pyroabiétique présente, à de nombreux points de vue les caractères d'un corps pur :

1° Les cristallisations répétées dans des solvants variés ne font pas varier sensiblement son pouvoir rotatoire.

2° L'analyse, par la méthode de Darmois, des acides incomplètement évolués, montre que ce sont des mélanges d'acide abiétique et d'acide pyroabiétique, dans lesquels l'acide pyroabiétique se comporte comme un corps pur. Il répond à la formule $C_{20}H_{30}O_2$, et de nombreux auteurs l'ont considéré comme un isomère de l'acide abiétique.

Acide pyroabiétique de Fleck et Palkin. — Malgré ces apparences, l'acide pyroabiétique est complexe ; Fleck et Palkin (64) ont en effet reconnu cette complexité et jeté quelque lumière sur sa composition. Ils ont tout d'abord montré qu'un acide ayant toutes les propriétés de l'acide pyroabiétique, et en particulier le même pouvoir rotatoire, peut être préparé en chauffant l'acide abiétique, en présence de charbon palladié, vers 225° pendant 5 heures ; ils obtiennent ainsi un produit paraissant identique à l'acide pyroabiétique préparé suivant les méthodes habituelles ; le rendement est excellent (80 o/o) ; ils ont fait, au sujet de cette réaction, les remarques suivantes :

1° à 225° la transformation a lieu sans départ notable de gaz ; le produit obtenu a pour formule $C_{20}H_{30}O_2$;

2° à 275° la transformation se produit avec un départ de gaz important ; ayant repris cette expérience, j'ai constaté que ce gaz contenait jusqu'à 80 o/o d'hydrogène ; le produit obtenu a pour formule $C_{20}H_{28}O_2$.

Ils ont donc pensé que le produit obtenu à 225° provient d'une « disproportionation », c'est-à-dire d'une hydrogénation et déshydrogénation simultanées de l'acide abiétique. La littérature fournit des exemples de réactions analogues ; c'est ainsi que Zélinisky a montré (65) que le cyclohexène se transforme, sous l'action du charbon palladié en cyclohexane et benzène.

En l'absence de ce catalyseur excellent qu'est le charbon palladié, la chaleur seule produit vraisemblablement une transformation analogue, mais beaucoup plus lentement ; certains produits qui ont été examinés plus haut ont sur cette transformation un effet catalytique très net, en particulier les acides activées.

Fleck et Palkin ont soumis leur hypothèse à une brillante vérification expérimentale (*loc. cit.*) et ils ont pu extraire de l'acide pyroabiétique de

formule brute $C_{20}H_{30}O_2$, préparé par l'action du charbon palladié à 225° sur l'acide abiétique les corps suivants :

a) L'acide déhydroabiétique $C_{20}H_{28}O_2$ ($F = 172^\circ$, $(\alpha)_D = + 62^\circ$), isolé et caractérisé grâce à la formation de son ester méthylique cristallisé ($F = 60^\circ$). Ce corps est identique à celui que j'ai préparé par l'action déshydrogénante du soufre sur l'acide abiétique et dont j'ai démontré la nature partiellement aromatique. Il a été reproduit par Fieser (66) en oxydant l'acide abiétique par SeO_2 et déshydratant l'hydroxyacide obtenu par l'acide acétique.

b) Un acide dihydroabiétique $C_{20}H_{32}O_2$ ($F = 174^\circ$ à 176° , $(\alpha)_D = + 108^\circ$), identique à celui que j'ai préparé par l'hydrogénation directe de l'acide abiétique fondu en présence de charbon palladié sous pression. Cet acide est responsable de la formation d'une lactone ($F = 130^\circ$ - 131°) que les auteurs ont isolée dans le produit de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide pyroabiétique.

c) Un acide tétrahydroabiétique $C_{20}H_{34}O_2$ ($F = 183^\circ$ - 184° , $(\alpha)_D = + 6^\circ$), donnant un ester méthylique cristallisé ($F = 130^\circ$ - 131°) ; je n'ai pu reproduire cet acide par hydrogénation directe.

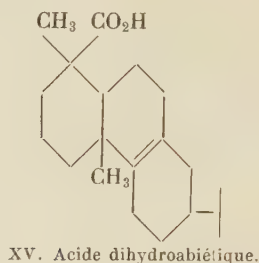
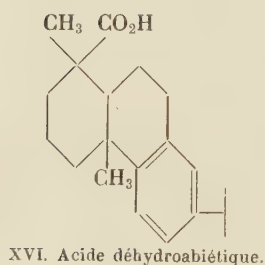
Composition de l'acide pyroabiétique. — Jusqu'à quel point les conclusions obtenues avec l'acide très particulier de Fleck et Palkin s'appliquent-elles à l'acide pyroabiétique obtenu par action de la chaleur seule sur l'acide abiétique ? C'est ce qu'ils ont recherché dans un travail ultérieur publié en 1939 (67). Ils ont pu caractériser dans l'acide pyroabiétique :

1° L'acide déhydroabiétique, caractérisé par son ester méthylique cristallisé, et son dérivé sulfoné.

2° Un acide dihydroabiétique, caractérisé par sa transformation en lactone : il s'agit de l'acide β -dihydroabiétique ; il est possible qu'il soit accompagné de la forme α .

Ils n'ont pas pu isoler d'acide tétrahydroabiétique, ce qui n'a rien d'étonnant, puisque l'hydrogénation totale de l'acide abiétique est très difficile, et ne peut s'expliquer, dans le premier cas, que par l'action du charbon palladié, qui est un excellent catalyseur d'hydrogénation.

Il faut donc retenir que l'acide pyroabiétique est un mélange d'acide déhydroabiétique XVI, et d'acide dihydroabiétique XV : il n'est pas exclu que d'autres produits de transformation de l'acide abiétique y figurent.

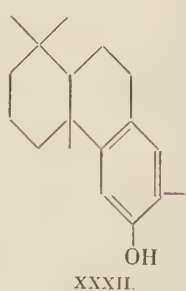
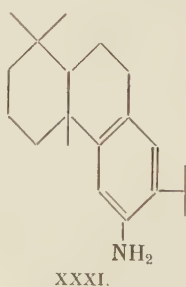
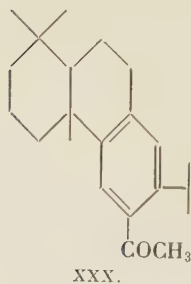


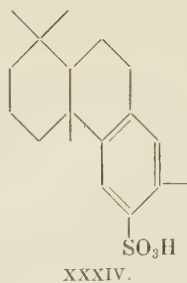
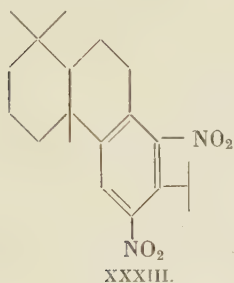
Les auteurs américains ne donnent aucune indication sur la proportion de ces produits ; en déterminant la quantité d'ester méthylique cristallisé de l'acide déhydroabiétique obtenu par l'estérification d'un acide pyroabiétique, j'ai trouvé, dans ce dernier, une proportion de 45 o/o d'acide déhydroabiétique, ce qui correspond sensiblement à la réaction d'hydro-déshydrogénation prévue.

J'ai également pu obtenir, à partir de cet acide pyroabiétique la lactone caractéristique de l'acide β -dihydroabiétique, vérifiant ainsi les conclusions de Fleck et Palkin.

Propriétés chimiques de l'acide pyroabiétique et de l'acide déhydroabiétique. — L'acide pyroabiétique n'est plus oxydable comme l'acide abiétique ; cependant, il jaunit très lentement à l'air (l'oxydation n'est sensible qu'au bout de un ou deux ans), indice d'une oxydation dont sont responsables les acides dihydroabiétiques.

Ses propriétés chimiques les plus intéressantes sont dues à la présence de l'acide déhydroabiétique partiellement aromatique. On trouvera, décrits dans la littérature, un certain nombre de dérivés obtenus en utilisant les propriétés de ce noyau aromatique, en particulier les dérivés 6-acétylé, 6-aminé, 6-phénolique, ces derniers obtenus à partir du vés 6- acétylé, 6-aminé, 6-phénolique (XXX à XXXII), ces derniers obtenus à partir du dérivé 6-acétylé, dont la structure a été démontrée par oxydation (68). La nitration par l'acide nitrique concentré conduit à un acide dinitré, $C_{20}H_{26}O_6N_2$, $F = 178^{\circ}-185^{\circ}$, $(\alpha)_D^{20} = + 49^{\circ}$ (dans l'acétone), probablement dinitré en 6-8, paraissant identique au dérivé nitré d'un acide abiétique pyrogéné décrit par Johanson (69) et (70) (XXXIII).





Le dérivé le plus accessible de l'acide pyroabiétique est l'acide déhydroabiétique sulfoné ; sa préparation a été décrite pour la première fois par Fanica (71), et reprise par Fieser et Campbell (72). L'acide pyroabiétique pulvérisé est projeté par fractions dans l'acide sulfurique à 66° Bé ; le tout est agité, et l'acide pyroabiétique se dissout dans l'acide sulfurique. La masse visqueuse obtenue est versée sur de la glace, et l'acide déhydroabiétique sulfoné est extrait par lavage à l'eau bouillante : il est, en effet assez soluble dans l'eau chaude, et précipite par refroidissement. Ses constantes sont : $F = 247^{\circ}\text{--}248^{\circ}$ (déc.), $(\alpha)_D = + 72^{\circ}4$.

J'ai moi-même constaté que la sulfonation de l'acide déhydroabiétique donne 25 o/o de produits insolubles dans l'eau ; le traitement de la partie soluble dans l'eau donne, après deux cristallisations, un produit presque pur avec un rendement de 45 o/o de la théorie. Le rendement est sensiblement le même en sulfonant le produit brut obtenu en traitant l'acide abiétique par le soufre (suivant la méthode décrite plus haut).

Cet acide sulfonique facile à préparer est vraisemblablement destiné à de nombreuses applications ; malheureusement, il n'a pas été possible, jusqu'à présent, de préparer le phénol correspondant, par fusion alcaline.

Aucune indication n'est donnée dans la littérature sur sa constitution, mais il est à présumer que la fixation du groupe SO_3H a lieu en 6, comme l'acétylation.

J'ai déjà indiqué que l'acide déhydroabiétique donne un ester méthylique cristallisé (page 36) ; celui-ci peut être préparé en quantités notables par action du sulfate diméthylique sur le déhydroabiétate de potasse dissous dans l'alcool.

Les déhydroabiétates et les pyroabiétates métalliques s'obtiennent de la même façon que les abiétates : ils sont également amorphes. Il convient toutefois de signaler que l'acide déhydroabiétique donne, par addition d'ammoniaque à sa solution alcoolique, un sel d'ammoniaque cristallisé en aiguilles ; ce produit peut être obtenu, même en présence d'une proportion d'eau notable ; l'acide pyroabiétique donne un résultat analogue.

L'amide de l'acide déhydroabiétique peut être obtenue de la façon suivante :

On mélange, à l'état sec, une molécule d'acide déhydroabiétique et une molécule de pentachlorure de phosphore ; la masse se liquéfie peu à peu, en dégageant du gaz chlorhydrique ; au bout de trois heures, elle est versée peu à peu dans une solution concentrée d'ammoniaque (100 cm³ pour 30 g. d'acide déhydroabiétique) ; les particules qui restent agglomérées sont désagrégées avec un agitateur ; l'amide est finalement obtenue sous la forme d'une poudre blanche ; elle est recristallisée dans l'alcool : $F = 155^{\circ}$, $(\alpha)_D = + 47^{\circ}5$. La même technique s'applique aux autres acides résiniques.

En résumé, les acides pyroabiétiques sont des mélanges, dont les principaux constituants sont l'acide déhydroabiétique et un acide dihydroabiétique, vraisemblablement constitué lui-même par un mélange des deux formes dihydroabiétiques qui ont été décrites au cours de cet exposé.

CHAPITRE IV

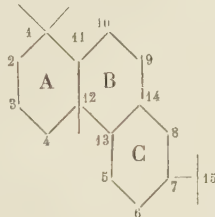
LA STÉRÉOCHIMIE DES ACIDES RÉSINIQUES

LES RELATIONS ENTRE LES DIFFÉRENTES CLASSES D'ACIDES RÉSINIQUES

LES FORMULES DÉVELOPPÉES DES ACIDES ABIÉTIQUE ET LÉVOPIMARIQUE

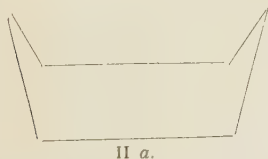
En vue d'effectuer l'étude systématique des isomères stéréochimiques de l'acide abiétique, nous examinerons d'abord le cas de l'acide saturé correspondant.

Pour être plus logique nous désignerons les noyaux I, II, III de la numérotation classique par les lettres A, B, C, conformément au schéma I suivant :

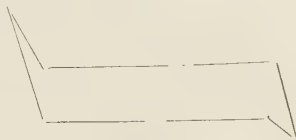


I. Numérotage employé

On sait que le noyau saturé hexaméthylrique n'est pas plan, puisque les angles au sommet de l'hexagone sont de 120° tandis que les angles des valences doivent être d'environ 109° ; on conçoit de ce fait l'existence de deux types possibles de noyaux cyclohexaniques, la forme dite « en bateau » (II a) et la forme dite « en chaise » (II b) ; mais à ces formes ne correspondent pas d'isomères stéréochimiques séparables.



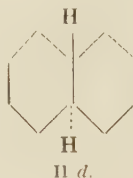
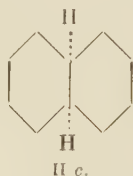
II a.



II b.

Dans le cas de deux noyaux accouplés, un type particulier d'isomères correspond au fait que les atomes ou radicaux fixés aux deux carbones

qui forment la liaison commune peuvent se trouver en position *cis* ou en position *trans* par rapport à l'un des noyaux ; d'ailleurs, cette position relative *cis* ou *trans* est la même quel que soit le noyau envisagé : c'est ainsi que l'on connaît la *cis*-décaline (II *c*) et la *trans*-décaline (II *d*) :



La considération des formes *cis*-décaline et *trans*-décaline est à la base de la recherche des isomères possibles des composés polycycliques non aromatiques.

Dans chacune de ces formes, les noyaux peuvent prendre indifféremment la structure bateau ou chaise, sans qu'il en résulte d'isomères stéréochimiques séparables, et en pratique, nous n'aurons pas à envisager ces formes chaise ou bateau ; je tenais néanmoins à préciser ce point et surtout à faire remarquer qu'il est incorrect d'employer l'expression, pourtant bien commode, de plan du noyau.

Revenons au cas de l'acide tétrahydroabiétique.

Considérons d'abord les liaisons 11-12 et 13-14, communes aux noyaux A et B d'une part, B et C d'autre part ; ces liaisons peuvent être du type *cis*-décaline (par abréviation *cis* D) (II *c*) ou du type *trans*-décaline (par abréviation *trans* D) (II *d*). Nous aurons donc à envisager les composés présentant, par rapport aux deux liaisons considérées, les isoméries : *cis* D-*cis* D, *cis* D-*trans* D, *trans* D-*cis* D, *trans* D-*trans* D, suivant la nature respective des liaisons 11-12 et 13-14. Chacun de ces types de composés comprendra plusieurs représentants suivant l'orientation respective des noyaux A et C par rapport au noyau B ; par exemple, dans le cas des composés *cis* D-*cis* D, nous aurons à envisager le cas où les noyaux A et C sont repliés du même côté du noyau B (cas d'un composé *endo*), et le cas où les noyaux A et C sont repliés de part et d'autre du noyau B (cas d'un composé *exo*) ; les dénominations *endo* et *exo* ne sont pas très classiques, mais elles existent néanmoins dans la littérature ; elles ont évidemment le mérite d'être très expressives et dans le cas étudié, elles ne donnent lieu à aucune ambiguïté.

Cependant le mode de désignation le plus correct des divers isomères consiste à préciser la position relative *cis* ou *trans* par rapport au noyau B des atomes de carbone 1-4-5-8 ; notre acide *endo* sera l'acide 1*cis*-4*cis*-5*cis*-8*cis* ; nous aurons ainsi, pour les squelettes de base, 16 configurations différentes.

Sur les squelettes de base que nous aurons ainsi obtenus, nous allons greffer des radicaux qui accroîtront le nombre des isomères possibles : le noyau A nous donnera deux isomères possibles correspondant aux

positions relatives des groupes CH_3 et CO_2H par rapport au noyau ; le noyau C nous donnera deux isomères possibles correspondant aux positions du groupe $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ par rapport au noyau, soit en tout $4 \times 16 = 64$ isomères, deux à deux inverses optiques.

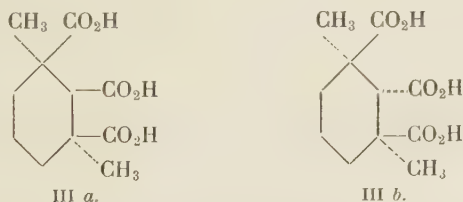
Lorsque nous étudierons le cas de composés non-saturés, les doubles liaisons auront une répercussion sur le nombre des isomères.

Le principes qui viennent d'être posés pour la prévision des isomères possibles de l'acide tétrahydroabiétique montrent que le nombre de ces isomères est très élevé (64 isomères) ; heureusement, quelques remarques viennent simplifier le problème dans le cas qui nous intéresse :

a) La position relative des noyaux A et B est certainement la même dans tous les acides résiniques du groupe abiétique ; nous avons vu que le noyau A est responsable de la formation de l'acide de Ruzicka par oxydation ; ce produit de dégradation peut être obtenu avec l'acide abiétique, et avec les composés diéniques de l'acide lévopimarique, d'où l'on peut conclure que dans ces cas-là, les doubles liaisons n'intéressent pas le noyau A.

D'une façon plus générale, dans les acides résiniques du groupe abiétique, les doubles liaisons ne peuvent intéresser le noyau A, car l'atome de carbone 12 qui est complètement substitué s'opposerait aux migrations de liaison du noyau A vers les noyaux B et C ; dans ces conditions, il n'y a aucune raison pour que la structure relative de A et de B soit modifiée par les réactions d'isomérisation très douces qui permettent de passer de l'acide lévopimarique à l'acide abiétique, et de l'acide abiétique (additionné d'anhydride maléique) à l'acide lévopimarique ; cette structure relative doit être encore la même dans les autres acides résiniques du groupe abiétique ⁽¹⁾.

L'acide de Ruzicka étant rigoureusement inactif et indédoublable (j'ai constaté qu'il est indédoublable par la cinchonine), nous sommes conduits à lui attribuer l'une des deux structures symétriques suivantes (structure III a et structure III b) :



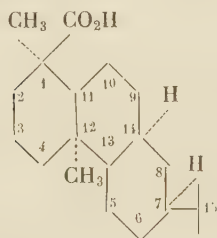
Comme il donne facilement un anhydride, nous devons choisir la formule III a dans laquelle le groupe acide 11 est en position cis par rapport aux autres groupes acides fixés sur le noyau. Ce choix précise que le groupe des noyaux AB est du type cis-décaline, et qu'en outre

⁽¹⁾ L'acide dextropimarique donne également l'acide de Ruzicka par oxydation.

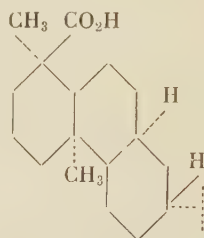
la fonction acide fixée sur le carbone 1 et les atomes de carbone 10 et 13 sont en position cis par rapport au noyau A. Le nombre des isomères possibles se trouve donc abaissé de ce fait à 8 couples d'inverses optiques.

Les huit structures stéréochimiques sont les suivantes, numérotées de IV à XI ; à chacune de ces structures correspond un inverse optique qui n'est pas figuré.

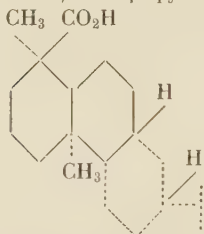
Les quatre premières structures correspondent au cas où la liaison 13-14, commune aux noyaux B et C est du type cis-décaline ; les quatre autres correspondent au cas où cette liaison est du type trans-décaline.



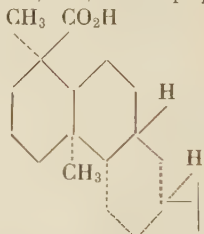
IV. Forme endo, cis-isopropyle, ou 5 cis, 8 cis, cis-isopropyle.



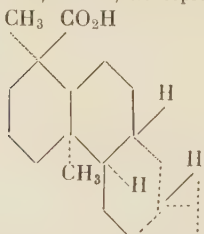
V. Forme endo, trans-isopropyle, ou 5 cis, 8 cis, trans-isopropyle.



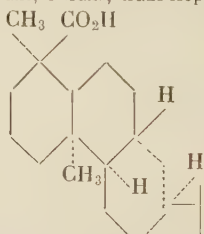
VI. Forme exo cis-isopropyle, ou 5 trans, 8 trans, cis-isopropyle.



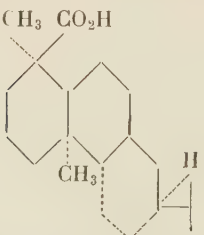
VII. Forme exo, trans-isopropyle, ou 5 trans, 8 trans, trans-isopropyle.



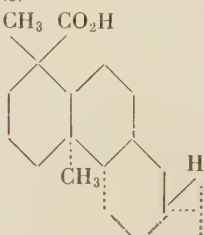
VIII. Forme trans-décaline a, cis-isopropyle, ou 5 cis, 8 trans, cis-isopropyle.



IX. Forme trans-décaline a, trans-isopropyle, ou 5 cis, 8 trans, trans-isopropyle.



X. Forme trans-décaline b, cis-isopropyle, ou 5 trans, 8 cis, cis-isopropyle.



XI. Forme trans-décaline b, trans-isopropyle, ou 5 trans, 8 cis, trans-isopropyle.

Voyons maintenant l'influence des doubles liaisons sur le nombre des isomères : une double liaison en 13-14 fait disparaître l'isomérisation du type cis-trans décaline relative à cette liaison ; l'isomérisation endo-exo disparaît aussi, et nos huit structures de base conduisent à deux structures possédant la double liaison 13-14. L'existence de doubles liaisons dans les positions 13-5, 14-8, 14-9 laisse subsister l'isomérisation endo-exo mais fait disparaître l'isomérisation du type cis-trans décaline due à la liaison 13-14 ; nos huit structures de base conduisent à quatre structures possédant une double liaison en 13-5 ou 14-8 ou 14-9 ; nous admettrons naturellement qu'il n'y a pas d'isomérisation cis-trans éthylénique à l'intérieur des noyaux hexagonaux, une telle isomérisation impliquant une déformation du noyau qui ne peut pas exister normalement. L'existence de doubles liaisons dans les positions 6-7, 7-8, 7-15 fait disparaître l'isomérisation due aux deux positions possibles du groupe isopropyle par rapport au noyau C ; nos huit structures de base conduisent à quatre structures possédant une double liaison en 6-7, 7-8 ou 7-15.

Lorsqu'il se produit une migration de double liaison, de nombreux cas peuvent se présenter :

lorsque l'une des doubles liaisons 5-13, 14-8, 14-9 passe en 13-14, le nombre des isomères possibles est réduit de moitié, du fait de la disparition de l'isomérisation endo-exo ; dans le passage inverse, le nombre des isomères possibles est au contraire multiplié par 2 ; chacun de ces isomères possibles devrait, dans ce cas, se produire au moins dans une certaine proportion ;

lorsqu'il y a permutation des doubles liaisons 6-7, 7-8, 7-15, aucun changement du nombre des isomères ne se produit.

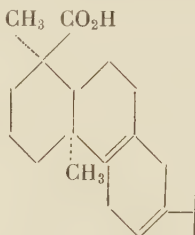
Dans le passage 5-6 à 6-7 le nombre des isomères possibles est divisé par 2, et dans le passage inverse, il est au contraire multiplié par 2. Ces considérations vont nous fournir quelques indications nouvelles concernant la place à attribuer aux doubles liaisons dans la molécule de l'acide abiétique.

Formule de l'acide abiétique. — Ce corps possède deux doubles liaisons.

Il est logique de penser que l'acide abiétique, produit unique de l'isomérisation des nombreux acides primaires de son groupe possède une structure correspondant à un nombre restreint d'isomères ; cette structure doit pouvoir être obtenue à partir d'une structure voisine, par déplacement de doubles liaisons sans augmentation du nombre des isomères possibles : une structure possédant une double liaison non mobile en 13-14 est celle qui satisfait le mieux à ces conditions.

D'autre part nous avons vu, au cours de cet exposé que l'oxydation permanganique de l'acide abiétique fournit de l'acétone et de l'acide isobutyrique en quantités appréciables, mais faibles (quelques 0/0), et que ce résultat s'expliquait par la présence d'une double liaison en 6-7

ou 7-8 ; la deuxième double liaison n'étant pas conjuguée avec la première, nous devons lui attribuer la position 6-7. Nous reconnaissons, dans la formule XII ainsi établie, le schéma sur lequel nous avons raisonné jusqu'ici. Cette formule n'est pas démontrée d'une façon indubitable, mais elle est l'une des plus probables.



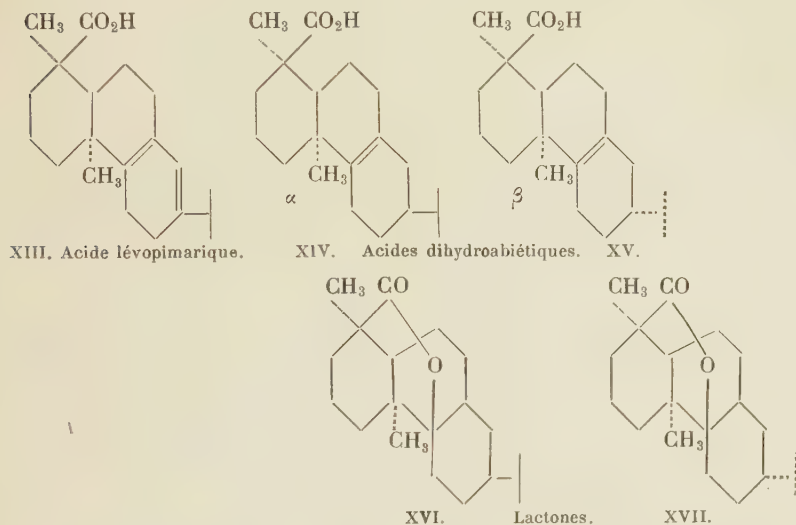
XII. Acide abiétique.

Formule de l'acide lévopimarique. — Contrairement à ce qui se passe dans la majorité des cas, la transformation de l'acide lévopimarique en acide abiétique paraît être réversible : en effet l'acide abiétique, par chauffage avec l'anhydride maléique, donne avec un rendement à peu près quantitatif, l'acide maléopimarique, identique au produit obtenu à froid avec l'acide lévopimarique ; la transformation abiétique-lévopimarique ne peut mettre en jeu la double liaison 13-14, car, dans cette hypothèse, l'acide abiétique pourrait donner deux acides maléopimariques et il y a lieu de penser que ces deux isomères devraient coexister, du moins dans une certaine proportion ; nous sommes donc conduits à penser que dans l'acide lévopimarique la double liaison 13-14 existe également.

L'autre double liaison, conjuguée avec la première doit alors occuper la position 7-8. La position 5-6 pourrait également être envisagée ; nous ne la retiendrons pas, car la transformation abiétique-lévopimarique donnerait deux corps différents, condition inacceptable d'après les remarques du paragraphe précédent. Nous sommes ainsi conduits à attribuer à l'acide lévopimarique la formule probable XIII. On retrouve, de cette façon, par des arguments nouveaux une formule proposée par divers auteurs, mais qui n'avait, jusqu'à présent, été considérée que comme une possibilité.

Cette formule XIII n'explique pas l'existence d'une forme pimarabiétique intermédiaire entre l'acide lévopimarique et l'acide abiétique ; or il faut remarquer que l'existence de l'acide pimarabiétique paraît douteuse, car le minimum de pouvoir rotatoire au cours de l'isomérisation tout en étant net, est très peu accentué ; ce minimum pourrait s'expliquer par la présence d'une impureté dans l'acide lévopimarique étudié par Dupont (1). Au contraire le minimum est beaucoup plus net dans le cas de l'acide alépique, et l'acide alepabiétique a d'ailleurs pu être isolé.

Enfin remarquons que la formule XIII explique parfaitement que l'oxydation des composés diéniques de l'acide abiétique ne donne ni acétone ni acide isobutyrique car le carbone 7 est complètement substitué, et offre une grande résistance à l'oxydation.



Formules des acides dihydroabiétiques. — Au cours de l'hydrogénation de l'acide abiétique, la double liaison 6-7 se sature vraisemblablement la première, conduisant à deux formes, l'une *cis*-isopropyl (XIV), l'autre *trans*-isopropyl (XV) ; ces deux formes correspondent aux deux acides dihydroabiétiques que j'ai isolés ; j'ai montré plus haut que l'on obtient généralement un mélange de ces deux acides dihydroabiétiques par hydrogénation de l'acide abiétique ; l'un d'eux donne une lactone cristallisée ; celle-ci répond vraisemblablement à la formule XVII, ce qui nous conduit à adopter la formule XV pour l'acide β -dihydroabiétique.

Formules des acides tétrahydroabiétiques. — Nous avons décrit plus haut les huit isomères possibles ; nous comprenons que, suivant les conditions dans lesquelles on prépare l'acide tétrahydroabiétique, ses propriétés puissent être assez largement variées.

CONCLUSION

J'ai, au cours de ce travail, passé en revue les différents groupes d'acides résiniques provenant des gemmes de pin d'Alep et de pin maritime. Il me reste, dans cette conclusion, à mesurer le chemin parcouru et à montrer comment mes recherches se situent dans l'ensemble de la question des acides résiniques des gemmes de pin.

Notons d'abord que l'acide dextropimarique, par sa structure même, diffère profondément des autres acides résiniques et mérite une place à part. J'ai pu donner de cet acide une méthode de préparation commode et j'ai montré qu'il ne donne pas, au cours de sa déshydrogénation, de stade intermédiaire en C_{20} comme le fait l'acide abiétique ; la formule que Ruzicka a attribué à l'acide dextropimarique rend compte de ce résultat.

Les autres acides résiniques primaires connus comprennent un nombre de représentants qui, d'après les données que l'on possède actuellement sur les gemmes, paraît assez grand ; mais il est probable qu'il correspond à un nombre beaucoup plus faible de véritables espèces chimiques : ces acides primaires ont la propriété commune de se transformer par une simple isomérisation, en présence d'acide chlorhydrique, en acide abiétique, et paraissent constituer un groupe très homogène.

J'ai étudié deux représentants de ce groupe :

1° l'acide *alépique* qui, en raison de l'existence d'une forme intermédiaire alepabiétique extrêmement nette, constitue un type bien caractérisé d'acide primaire. J'ai pu montrer que l'acide alépique, l'acide alepabiétique et l'acide abiétique sont trois individus chimiques distincts : il est logique d'étendre ce résultat aux autres acides primaires pour lesquels il existe une forme de transition définie ;

2° l'acide *lévopimarique* qui est d'un type différent de celui de l'acide alépique : en effet sa transformation en acide abiétique donne lieu à un minimum de pouvoir rotatoire à peine marqué et j'ai été amené à émettre l'hypothèse qu'il ne lui correspond peut-être pas de stade intermédiaire.

Cet acide lévopimarique offre la particularité d'être un diène conjugué et j'ai étudié longuement divers types de dégradation de ses combinaisons diéniques dans l'espoir d'établir sa constitution d'une façon indiscutable. Malheureusement ces dégradations ne m'ont pas donné les résultats attendus.

Le terme commun de la transformation des acides primaires, l'acide abiétique, a longuement retenu mon attention et a été étudié à divers points de vue :

a) HYDROGÉNATION. — Opérant sous pression, avec ou sans solvant avec des catalyseurs variés, j'ai pu isoler :

1° un *acide α -dihydroabiétique* ($[\alpha]_D = -10^\circ$), obtenu en utilisant le platine d'Adams à température peu élevée dans l'éther ;

2° un *acide β -dihydroabiétique* ($[\alpha]_D = +124^\circ$), obtenu en utilisant le platine d'Adams à haute température et en opérant dans l'acétate d'éthyle. L'acide sulfurique l'isomérise en une lactone ($F = 130^\circ$).

J'ai montré que les acides dihydroabiétiques obtenus en hydrogénant l'acide abiétique en présence de platine, dans des conditions variées, sont des mélanges des deux acides précédents.

3° un *acide tétrahydroabiétique* ($[\alpha]_D = +75^\circ$), obtenu en hydrogénant l'acide abiétique dissous en présence de charbon palladié à 100° , qui n'est peut-être pas une forme pure ;

4° un *acide α -tétrahydroabiétique* ($[\alpha]_D = +17^\circ$), obtenu en hydrogénant l'acide abiétique en présence de nickel Raney, caractérisé par un ester méthylique cristallisé.

b) DÉSHYDROGÉNATION. — Reprenant la classique méthode de déshydrogénation de l'acide abiétique par le soufre, j'ai pu isoler un terme intermédiaire de cette dégradation, l'acide déhydroabiétique, dont j'ai montré la structure partiellement aromatique. Ce produit se trouve ainsi préparé d'une façon très simple et avec un excellent rendement.

c) DÉGRADATION OXYDANTE. — L'oxydation énergique de l'acide abiétique m'a permis de retrouver l'acide $C_{11}H_{16}O_6$ décrit par Ruzicka ; j'ai pu simplifier beaucoup la préparation de cet acide en effectuant l'oxydation en plusieurs étapes : la première étape, effectuée par le permanganate alcalin, permet d'ouvrir les cycles porteurs de doubles liaisons ; la deuxième étape est effectuée par l'acide nitrique en présence d'oxyde de vanadium ; j'ai constaté que ce catalyseur facilite remarquablement l'oxydation complète des chaînes latérales ; il donne un produit exempt des homologues supérieurs qui gênaient considérablement mes devanciers.

J'ai indiqué quelques propriétés nouvelles de cet acide ; j'ai notamment montré que l'action de la chaleur provoque d'abord une anhydri-sation, puis une décarboxylation partielle donnant un corps de formule $C_{10}H_{14}O_4$ pour lequel j'ai été amené à proposer une formule probable.

Les acides pyroabiétiques ont également été examinés ; j'ai montré que les divers produits décrits dans la littérature sous les noms d'acides lévo-pyro et dextropyroabiétique se ramènent en réalité à un seul produit, plus ou moins mélangé d'acide abiétique ; ce produit est d'ailleurs

complexe, et Fleck et Palkin ont pu montrer qu'il est constitué d'acide dihydroabiétique et d'acide déhydroabiétique ; j'ai pu contrôler cette conclusion.

Pour conclure, j'ai pu préciser la formule développée dans l'espace de l'acide abiétique, et indiquer ses relations probables avec un certain nombre d'acides voisins, en particulier l'acide lévopimarique et les acides dihydroabiétiques.

Je me suis particulièrement attaché à mettre au point, pour tous les corps étudiés des méthodes de préparation simples ; en ce qui concerne les corps préparés pour la première fois, je me suis attaché à les purifier soigneusement, de façon à obtenir des individus chimiques de constantes bien définies ; de telles purifications sont considérablement compliquées ici par les phénomènes de syncristallisation.

J'espère faciliter, par ce travail, les recherches ultérieures dont le champ s'avère très vaste encore.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure ; son Directeur, M. le Professeur Dupont, a dirigé mon travail avec une attention pour laquelle je lui exprime ma profonde reconnaissance.

M. Dulou, Chef de travaux, a porté à mes recherches un vif intérêt, et j'ai souvent eu recours à ses conseils, pour lesquels je le remercie vivement.

SPECTRES DE POUDRE DES PRINCIPAUX PRODUITS ÉTUDIÉS

Les tableaux suivants donnent les angles 4θ (θ , angle de Bragg) et les distances des plans réticulaires $d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$; les diagrammes ont été obtenus avec la raie K α du cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) au moyen d'une chambre cylindrique de 76 mm de diamètre, dont la préparation occupait le centre; en raison de la tache centrale, les premiers anneaux discernables correspondent à $d = 12 \text{ \AA}$: une partie intéressante des spectres se trouve malheureusement inaccessible, dans certains cas.

TABLEAU I. — ACIDES STABLES.

<i>Acide abiétique cristallisé dans l'alcool</i>	<i>Acide abiétique sublimé</i>	<i>Acide dextropimarique cristallisé dans l'alcool</i>
4 θ d	4 θ d	4 θ d
19°5 9,05 $\bar{A}$ F	19°5 9,05 $\bar{A}$ F	15°75 11,15 $\bar{A}$ f
33°75 5,25 F	33°75 5,25 F	21°75 8,12 f
37°5 4,73 m		29°25 6,05 f
39°75 4,46 m		32°25 5,50 f
42°75 4,15 m	42°75 4,15 m	36° 4,93 f
48° 3,70 m		39°75 4,46 f
52°5 3,39 m		43°5 4,07 f
78°75 2,29 m		46°5 3,81 f
90° 2,01 m		52°5 3,39 f
		69°75 2,58 f
		76°5 2,35 f

TABLEAU II. — ACIDE ALÉPIQUE; COLOPHANE ET GALIPOT D'ALEP.

<i>Acide alépique cristallisé dans l'acétone</i>	<i>Galipot d'Alep recristallisé dans l'alcool</i>	<i>Colophane d'Alep cristallisée (- 14°)</i>	<i>Colophane d'Alep pulvérisée (- 14°)</i>
40 d	40 d	40 d	40 d
22°5 7,84 Å F	33° 5,37 Å F	33° 5,37 Å F	33° 5,37 Å F
33° 5,37 F	42° 4,22 m	39° 4,55 m	
42° 4,22 m	48° 3,70 m		
48° 3,70 m			
57° 3,13 m			
64°5 2,77 f			
69° 2,27 b m			
à 79°5 à 2,60			
93° 1,95 m			
99° 1,84			

TABLEAU III. — PHÉNANTHRÈNE, RÉTÈNE ET PIMANTHRÈNE.

<i>Phénanthrène</i>			<i>Rétène</i>			<i>Pimanthrène</i>		
18°75	9,43	Å F	36°75	4,85	Å F	34°25	5,25	Å F
36°	4,95	F	41°25	4,30	f	43°50	4,07	F
44°25	4,02	F	51°	3,50	F	52°50	3,40	F
52°50	3,40	F	68°25	2,63	f	70°50	2,55	f
71°25	2,52	f	83°25	2,17	f	{ 84°	1,89	b f
						{ à 96°	à 2,15	

TABLEAU IV. — ACIDES DIHYDROABIÉTIQUES.

Forme α			Forme β		
21°	8,47	Å F	19°5	9,05	Å F
34°5	5,13	F	33°	5,37	F
37°5	4,75	f	43°5	4,07	f
43°5	4,07	aF	49°5	3,60	f
51°	3,50	f	55°5	3,20	f
72°	2,49	f	69°	2,60	f
85°5	2,12	f	81°	2,22	f
112°5	1,63	f	96°	1,89	f

TABLEAU V. — SPECTRE COMMUN AUX ACIDES PYROABIÉTIQUE ET DÉHYDROABIÉTIQUE

19°5	9,05	Å F
33°75	5,25	F
37°5	4,73	f
46°5	3,81	f
61°5	2,91	f
70°5	2,54	f
82°5	2,19	f
93°	1,95	f

BIBLIOGRAPHIE

1. Les acides des résines conifères : DUPONT, *Bul. Soc. Chim.*, **35** (1924), 1209.
2. The natural products related to phenanthrene : FIESER, New-York (1937).
3. L'acide alépique et l'acide alepabiétique : DUPONT, *Bul. Soc. Chim.*, **35**, (1924), 879.
4. L'acide alépique : DUPONT et DÉSALBRES, *Bul. Soc. Chim.*, **35** (1924), 890.
5. L'acide alépique : ROUIN, *Thèse Bordeaux* (1928), 48 et ROUIN, *Bul. Inst. Pin* (1928), 172.
6. Analyse polarimétrique des mélanges de corps actifs : DARMOIS, *Thèse Paris* (1910) et DARMOIS, *Ann. Chim. et phys.* [8], **22** (1911), 496 et suiv.
7. Acides α et β sapiniques : DUBOURG, *Thèse Bordeaux* (1928), 26 et DUPONT et DUBOURG, *Bul. Inst. Pin.* (1926), 581.
8. Parenté entre les terpènes et les acides résiniques : DUPONT, *Bul. Soc. Chim.*, **35** (1924), 892 et 1257.
9. L'acide lévopimarique : RUZICKA et COLL., *Helv.*, **20** (1937), 1546.
10. Dégradation des combinaisons des diènes avec l'acide acétylène dicarbonique : ADLER et RICKERT, *Ann.*, **524** (1936), 180.
- Dégradation des combinaisons maléiques des diènes : LITTMAN, *Am. Chem. Soc.*, **57** (1935), 586.
- Dégradation des combinaisons maléiques des diènes : WINDHAUS et THIELE, *Ann.*, **521** (1935), 174.
- Dégradation des combinaisons quinoniques des diènes : DIELS et ADLER, *Ber.*, **62** (1929), 2343.
- 10 bis. Préparation de l'acide acétylène-dicarbonique : MOUREU, *Ann. chim.* [9], **14** (1920), 9. *Organic syntheses*, **18**, 3.
11. Débromhydratation par l'éthylate de sodium : PUM, *Monatsh.*, **9** (1888), 448.
12. Réactions caractéristiques de l'acétylène dicarbonate de méthyle : DIELS et ADLER, *Ann.*, **498** (1932), 27.
13. Préparation de l' α -naphthoquinone : MONNET, REVERDIN, NÖLTING, *Ber.*, **12** (1879), 2306.
14. La combinaison maléopimarique : RUZICKA et COLL., *Helv.*, **20** (1937), 1546.
15. L'acide dextropimarique : RUZICKA et COLL., *Helv.*, **6** (1923), 684.
16. L'acide dextropimarique : DUPONT, *Bul. Soc. Chim.*, **35** (1924), 1238.
17. Le pimanthrène : RUZICKA et COLL., *Helv.*, **14** (1931), 233.
18. Préparation de l'acide dextropimarique : SANDERMANN, *Ber.*, **75** (1942), 174.
19. L'acide dextropimarique : RUZICKA et COLL., *Helv.*, **6** (1923), 677; *Helv.*, **7** (1924), 875; *Helv.*, **14** (1931), 233; *Helv.*, **15** (1932), 915, 1289, 1300.
20. Préparation de l'acide abiétique : DUPONT, *Bul. Soc. Chim.*, **35** (1924), 1234.
21. Préparation de l'acide abiétique : DUPONT, DÉSALBRES, BERNETTE, *Bul. Soc. Chim.*, **39** (1926), 491.
22. Les abiétates métalliques : ELLINGSON, *Am. Chem. Soc.*, **36** (1914), 325; *Mon. scient.*, **8** (1918), 207.
23. Abiétate de soude cristallisé : LÉVY, D. P. **221.889** (1908); *Zentralblatt* (1910), II, 1906.

24. Abiétate acide de soude : DUPONT, *Bul. Soc. Chim.*, **39** (1926), 492.
25. Nitroschlorure, nitrosite, nitrosate de l'acide abiétique : ASCHAN, *Ber.*, **55** (1922), 2944.
26. Nombre des doubles liaisons de l'acide abiétique : LÉVY, *Ber.*, **40** (1907), 3658; *Ber.*, **42** (1909), 4305.
27. Combinaison maléique de l'acide abiétique : RUZICKA, *Helv.*, **15** (1932), 1289; *Helv.*, **16** (1933), 176.
28. Constitution de l'acide abiétique : FIESER et CAMPBELL, *Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 163.
29. Hydrogénation de l'acide abiétique : TSCHUGAEFF et TEEARU, *Ber.*, **46** (1913), 1679.
30. Hydrogénation de l'acide abiétique : RUZICKA et COLL., *Helv.*, **5** (1922), 315 et suiv.
31. Isomérisation de l'acide dihydroabiétique en lactone : RUZICKA et COLL., *Helv.*, **16** (1933), 178 et FLECK et PALKIN, *Am. Chem. Soc.*, **61** (1939), 1230, 3197.
32. Hydrogénation de l'acide abiétique : BRUS et LÉVY, *Bul. Soc. Chim.*, **4** (1939), 780.
33. Noir de platine : VAVON, *Ann. chim.* [9], **1** (1914), 146.
34. Acide dihydroabiétique : FLECK et PALKIN, *Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 2622.
35. La structure du rétène : BUCHER, *Am. Chem. Soc.*, **32** (1910), 374; HAWORTH, *J. Chem. Soc.* (1932), 1791.
36. Dégénération de l'acide abiétique par le sélénium : DIELS et KARSTENS, *Ber.*, **60** (1927), 2323.
37. L'acide déhydroabiétique : FLECK et PALKIN, *Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 923.
38. L'acide déhydroabiétique : FIESER et CAMPBELL, *Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 164.
39. Caractérisation de l'acide trimellitique : SPATH et KUFNER, *Ber.*, **64** (1931), 370.
40. Oxydation nitrique de la colophane et des huiles de résine : SCHREDER, *Ann.*, **172** (1874), 94.
42. Oxydation de l'huile de résine : SCHULTZE, *Ann.*, **359** (1908), 141.
43. Oxydation de l'acide abiétique : LÉVY, *Z. Anorg. chemie*, **81** (1913), 145.
44. Oxydation de l'acide abiétique : RUZICKA et COLL., *Helv.*, **8** (1925), 645.
45. Oxydation de l'acide abiétique : RUZICKA et COLL., *Helv.*, **14** (1931), 565; *Helv.*, **21** (1938), 565.
46. Oxydation de l'acide abiétique : LÉVY, *Ber.*, **62** (1929), 2497.
47. Réaction anormale de déshydrogénation par le sélénium : THIELE et TRAUTMANN, *Ber.*, **68** (1935), 2245.
49. Décarboxylation des acides résiniques et autres : VASSILIEF, *Thèse Paris* (1941), 47; SENDERENS et ABOULENC, *C. R.*, **170** (1920), 1054.
50. Dégénération de l'acide de Ruzicka : VOCKE, *Ann.*, **497** (1932), 247.
51. Synthèse de l'acide de Vocke : RYDON, *J. chem. Soc.* (1937), 257.
52. Obtention d'acide isobutyrique par oxydation de l'acide abiétique : RUZICKA, *Helv.*, **8** (1925), 637; FIESER et CAMPBELL, *Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 168.
- 52 bis. Obtention d'acétone par oxydation de l'acide abiétique : ROUIN, *Bul. Inst. Pin* (1938), 203.
53. Distillation de la colophane : BISHOFF et NASTVOGEL, *Ber.*, **23** (1890), 1919.
54. Distillation de la colophane : KLASON et KOHLER, *Prakt. Chemie*, **73** (1906), 337; *Mon. scient.*, **21** (1907), 466.
55. Acide dextrogyre dans l'huile de résine : SCHULZ, *Mon. scient.*, **10** (1920), 102.
56. Distillation sèche de la colophane : KELBE, *Ber.*, **13** (1880), 888; *Mon. scient.*, **16** (1902), 356.

57. Distillation de la colophane : TSCHIRCH et WOLFF, *Mon. scient.*, **21** (1907), 484.
 58. Pyrogénéation et distillation de la colophane : RUZICKA et COLL., *Helv.*, **5** (1922), 337.
 59. Acide pyroabiétique : ROUIN, *Bul. Inst. Pin* (1928), 221.
 60. Acide pyroabiétique : DUPONT et DUBOURG, *Bul. Inst. Pin* (1928), 181.
 61. Acides lévo et dextropyroabiétiques : FONROBERT et GRETH, *Zentralblatt* (1929), **1**, 2642; *Bul. Inst. Pin* (1929), 189, 237; GRETH, *Zentralblatt* (1935), **1**, 2026; *Bul. Inst. Pin* (1935), 86.
 62. Acides α et β -pyroabiétiques : FANICA, *Bul. Inst. Pin* (1933), 181.
 63. Action d'argiles activées sur les terpènes : DUPONT, DULOU, THUET, *Bul. Soc. Chim.*, **8** (1941), 891.
 64. Composition de l'acide pyroabiétique : FLECK et PALKIN, *Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 921, 2621.
 65. Réactions d'hydro-déshydrogénation (disproportionation) : ZÉLINSKY, *Ber.*, **57** (1924), 1066; *Ber.*, **58** (1925) 185, 564; *Ber.*, **66** (1930), 1420.
 66. Oxydation de l'acide abiétique pour l'oxyde sélénieux : FIESER et CAMPBELL, *Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 159.
 67. Composition de l'acide pyroabiétique : FLECK et PALKIN, *Am. Chem. Soc.*, **61** (1939), 247.
 68. Dérivés de l'acide déhydroabiétique : FIESER et CAMPBELL, *Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 159; *Id.*, **61** (1939), 2578; *Id.*, **61** (1939), 2528.
 69. Dérivé dinitré de l'acide déhydroabiétique : FIESER et CAMPBELL, *Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 167.
 70. Dérivé dinitré de Johansson : JOHANSSON, *Zentralblatt* (1918), **II**, 1028.
 71. Acide pyroabiétique sulfoné de Fanica : FANICA, *Bul. Inst. Pin* (1933), 159.
 72. Acide déhydroabiétique sulfoné : FIESER et CAMPBELL, *Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 2633.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Réalisation et applications des ultra-pressions.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 12 Avril 1943.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL MONTEL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

GILBERT GIDEL.

